

# ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

**M. FREMY**

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum  
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

**MM. ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie Parisienne du Gaz  
**H. BECQUEREL**, répétiteur à l'École Polytechnique  
**BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut; **BOURGOIN**, professeur à l'École de pharmacie  
**CAMUS**, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur du laboratoire de l'École des Mines  
**CHASTAIN**, pharm. en chef à l'hôpital de la Pitié; **CLOEZ**, exam. de sortie à l'école polytech.  
**BEBIZE**, ingénieur en chef des manuf. de l'État; **DERRAY**, membre de l'Institut  
**DITTE**, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUCLAUX**, professeur à l'Institut agronomique  
**DUQUESNAV**, ingénieur des manuf. de l'État; **EUVERTE**, direct. des forges de Terre-Noire  
**GAUDIN**, anc. élève de l'École polytechnique, professeur de chimie; **GIRARD**, directeur du Laboratoire municipal  
**GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy; **L. GRUNER**, insp. général des mines  
**HENRIVAUX**, sous-directeur de la manuf. des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès-sciences  
**JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne; **JUNGFLEISCH**, prof. à l'École de pharm.  
**KOLB**, administrateur de la soc. des manuf. des produits chim. du Nord  
**LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chauss., répétit à l'École polytech.; **LODIN**, ing. des Mines  
**MALLARD**, professeur à l'École des Mines; **MARGOTTET**, professeur à la faculté des sciences de Montpellier  
**MARGUERITTE**, président du Conseil d'administration de la Compagnie Parisienne du Gaz  
**MATHEY**, direct. des houillères de Blanzy; **MOUTIER**, répétiteur à l'École polytechnique  
**NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées; **OGIER**, docteur ès-sciences  
**PABST**, sous-direct. du Laboratoire municipal; **PRUNIER**, pharm. en chef à l'hôpital du Midi  
**SCHLAGDENHAUFFEN**, prof. à la faculté de méd. de Nancy; **SCHLÖESING**, prof. au Cons. des arts-et-métiers  
**SOREL**, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide-naturaliste au Muséum  
**TERQUER**, professeur; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures  
**VERNEUL**, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres, etc.  
**VIOLLE**, prof. à la faculté des sciences de Lyon  
et **VILLIERS**, chef des trav. pratiques à l'École de pharmacie

## TOME X. — APPLICATIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

### 6<sup>e</sup> PARTIE. — MATIÈRES COLORANTES

#### SÉRIE AROMATIQUE

ET SES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

2<sup>e</sup> cahier

Par **M. Ch. GIRARD**

Chef du Laboratoire municipal

Et **M. PABST**

Attaché au même Laboratoire

**PARIS**  
**DUNOD, ÉDITEUR**

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER,  
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

—  
1883

Tous droits réservés.



EC. PHCIE

15 MAI 84

BIBLIQUE

# SÉRIE AROMATIQUE

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Par MM. Ch. GIRARD et A. PABST

---

TROISIÈME PARTIE

## DÉRIVÉS AZOÏQUES

Les dérivés azoïques ont pour caractère général de renfermer deux atomes d'azote triatomique, échangeant entre eux une double atomicité :



et disposant par conséquent de deux atomicités libres, qui peuvent être satisfaites par deux résidus monovalents de composés aromatiques quelconques; on a ainsi les dérivés azoïques. On appelle diazoïques ceux qui ne renferment qu'un seul résidu aromatique soudé à l'azote, l'autre atomicité étant saturée par un corps simple ou radical équivalent.

Les corps diazoïques s'obtiennent d'une manière générale par l'action de l'acide nitreux sur une amine aromatique :



Ils ont pour formule générale :



R représentant soit un corps simple monoatomique, soit un radical monovalent, tel que amidogène, oxhydryle, ou leurs dérivés de substitution; et M représentant un radical aromatique quelconque, phényle, naphtyle, crésyle, ou leurs dérivés substitués.

Le premier et le plus simple de la série est le *diazobenzol*. Pour le préparer, on fait arriver un courant rapide de vapeurs nitreuses dans une solution très

concentrée, ou mieux une bouillie cristalline de nitrate d'aniline que l'on maintient dans la glace, car il faut éviter toute élévation de température, même partielle, au-dessus de 30 degrés. L'action est complète quand une petite tâte de la liqueur ne donne plus d'aniline par la soude caustique; on ajoute trois volumes d'alcool, puis de l'éther, qui précipite de fines aiguilles de nitrate de diazobenzol; ce corps est purifié par des lavages à l'éther. Si l'on veut distiller cet éther pour l'employer de nouveau, il faut d'abord le laver à l'eau, pour enlever les dernières traces de diazobenzol, qu'il maintient dissoutes, et dont la présence déterminerait l'explosion de l'appareil.

Pour préparer l'acide azoteux, le meilleur procédé, d'après les indications de M. Lunge, consiste à faire tomber goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, de l'acide azotique de densité 1,3 à 1,35 sur de l'acide arsénieux ou de l'amidon, finement pulvérisé, introduit dans un ballon et légèrement chauffé. On obtient ainsi un courant régulier d'acide azoteux  $Az^2O^3$ , mélangé d'une très petite quantité de bioxyde d'azote.

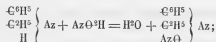
Au lieu d'acide azoteux, on peut employer le chlorure ou le bromure de nitrosyle.

Le chlorure de nitrosyle s'obtient en traitant les cristaux des chambres de plomb  $AzO^2.SO^2.OH$  par le sel marin, à une douce chaleur. Il se dégage des vapeurs jaunes, ayant pour formule  $AzOCl$ , que l'on peut condenser en un liquide orangé, — bouillant à 5 degrés. Si l'on dirige ses vapeurs dans une solution de chlorhydrate d'aniline avec excès d'acide chlorhydrique étendu, on obtient du chlorhydrate de diazobenzol en solution.

Le bromure de nitrosyle, préparé au moyen du brome et du bioxyde d'azote, dirigé dans une solution de nitrate d'aniline, donne du bromure de diazobenzol.

Mais le moyen le plus facile d'obtenir le nitrate de diazobenzol consiste à refroidir dans la glace une solution de 10 parties de nitrite de soude bien pur dans 60 parties d'eau, en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique, jusqu'à dégagement de vapeurs rouges, afin d'être sûr de n'avoir plus de soude caustique; on introduit des morceaux de glace dans le liquide, et on y verse rapidement, par petites portions, une solution de 13 parties d'aniline dans 36 parties d'acide azotique pur à 36 degrés Baumé, étendu de 70 parties d'eau. On précipite par l'alcool et l'éther comme plus haut.

Lorsque, dans des conditions à peu près analogues, on traite par l'acide azoteux le nitrate d'éthylaniline, en solution faible et bien refroidie, en faisant arriver le gaz lentement, on obtient l'éthylphénylnitrosamine, c'est-à-dire de l'éthylaniline où l'hydrogène qui était encore soudé à l'azote est remplacé par le groupe nitrosyle  $AzO$  :



mais si l'on opère en solution concentrée, de telle sorte qu'au point où le gaz réagit, il se produise une élévation de température considérable, malgré le refroidissement de la masse, on a de l'alcool et du nitrate de diazobenzol.

Ce corps, à l'état sec, détone très violemment aussi bien par le frottement que par la chaleur. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Il se conserve sans altération dans l'air sec; mais, à l'air libre, il se transforme en une substance amorphe, brune, soluble dans les alcalis. Sa composition correspond à la formule :



En remplaçant dans cette préparation le nitrate d'aniline par un autre sel de même base, ou en décomposant le nitrate de diazobenzol, en solution, par un acide ou par le sel correspondant, on obtient les différents sels de diazobenzol; ceux-ci présentent toujours une réaction acide.

Le *sulfate*  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2)^2\text{SO}^4$  ou  $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Az}^2\text{SO}^4$  s'obtient, soit en faisant passer de l'acide azoteux dans une bouillie aqueuse de sulfate d'aniline, soit en traitant par l'acide sulfurique étendu la solution brute d'azotate de diazobenzol, et refroidissant; on ajoute de l'alcool, puis de l'éther; celui-ci précipite un sirop aqueux qu'on évapore dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi des prismes blancs déliquescents et s'altérant à l'air, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, même faible, presque insolubles dans l'éther; chauffés à 100 degrés, ils se décomposent brusquement.

Le *chromate* a été proposé par MM. Caro et Griess (brevet français 73286) comme agent explosif: il est insoluble et se prépare par double décomposition entre le bichromate de potasse et le chlorhydrate de diazobenzol.

Le *bromure*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Br}$  se forme en ajoutant une solution éthérée de brome à une solution éthérée de diazoamidobenzol. Il se dépose des paillettes blanches, nacrées, qu'on lave rapidement à l'éther. Il se produit en même temps de la tribromaniline, qui reste dissoute dans l'éther.

*Chloroplatinate*. — La solution d'azotate de diazobenzol, additionnée d'une solution chlorhydrique de bichlorure de platine, laisse déposer le chloroplatinate  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Cl})^2\text{PtCl}^4$ , sous la forme de beaux prismes jaunes peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, brunissant à la longue en se décomposant.

*Chloraurate*. — De même, si on traite le nitrate de diazobenzol par une solution de chlorure d'or dans l'acide chlorhydrique, et qu'on fasse cristalliser le précipité, jaune clair, dans l'alcool bouillant, on obtient des lamelles brillantes, jaune d'or, de chloraurate de diazobenzol  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3$ , peu solubles dans l'eau, que l'alcool bouillant dissout et décompose au bout de quelque temps.

*Diazobenzol potassé*. — Si à une solution aqueuse et saturée à froid de nitrate de diazobenzol, on ajoute peu à peu de la potasse caustique concentrée, il se sépare un liquide jaune, à odeur aromatique, qui, par la concentration dans le vide, se prend en masse cristalline. On la presse entre deux plaques poreuses; on la dissout dans l'alcool absolu, on filtre et on précipite par l'éther. Les cris-

taux constituent la combinaison potassique de diazobenzol,  $C^6H^5.Az : Az.OK$ , lamelles nacrées d'une réaction très alcaline, absorbant rapidement l'acide carbonique, décomposées à 130 degrés; leur solution brunit peu à peu en se décomposant. Cette solution peut servir à la préparation des dérivés métalliques du diazobenzol; on les obtient par double décomposition en liqueur neutre. Leur formule générale est  $C^6H^5.Az^2OM$ , M représentant un métal monoatomique. La combinaison argentique est blanc-grisâtre, insoluble dans les liqueurs neutres, soluble dans l'acide azotique; à une température élevée, elle détone violemment. La combinaison mercurique  $(C^6H^5.Az^2O)^2Hg$  lui ressemble. Les composés barytique et calcique sont cristallisés et un peu solubles dans l'eau; ceux de zinc et de plomb sont blancs, insolubles et amorphes. Tous ces composés deviennent rapidement rouges.

L'hydrate de diazobenzol paraît avoir été obtenu par M. Griess en traitant la combinaison potassique par l'acide acétique, sous la forme d'une huile épaisse, jaune, soluble dans l'éther: ce corps aurait pour formule  $C^6H^5.Az^2.OH$ ; il se décompose très vite en dégagant de l'azote et laissant une substance poisseuse d'un brun rouge, soluble dans l'éther.

On obtient exactement de la même manière les dérivés diazoïques des autres amines aromatiques; aussi nous n'insisterons pas sur leur préparation. Voici ceux qui ont été décrits.

*Diazochlorobenzol*  $C^6H^5Cl.Az^2R$ . Le nitrate forme des lamelles blanches; le chloroplatinate cristallise en aiguilles jaunes.

*Diazodichlorobenzol*  $C^6H^5Cl^2.Az^2R$ . Le nitrate cristallise en lamelles blanches; le chloroplatinate en lamelles jaunes brillantes.

*Diazobromobenzol*  $C^6H^5Br.Az^2R$ . Le nitrate cristallise en petites tables rhombiques, blanches; le sulfate en prismes blancs, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; il est assez stable pour que l'on puisse concentrer sa solution dans le vide jusqu'à cristallisation; le bromure forme des écailles blanches très explosives; le chloroplatinate est insoluble et jaune, le chloraurate s'obtient sous forme d'une huile qui se prend rapidement en masse cristalline jaune, et qu'on peut faire cristalliser dans l'alcool chaud. La combinaison potassique  $C^6H^5Br.Az^2OK$  est soluble dans l'alcool, d'où l'éther la précipite avec l'aspect d'une gomme: on peut la faire cristalliser par évaporation lente de la solution aqueuse; la combinaison argentique est un précipité blanc presque insoluble. L'hydrate s'obtient en traitant la combinaison potassique par l'acide acétique; il forme des aiguilles jaunes, plus stables que l'hydrate de diazobenzol; on peut le sécher sur l'acide sulfurique, mais il se décompose encore assez rapidement pour qu'on n'ait pu l'analyser.

*Diazodibromobenzol*  $C^6H^5Br^2.Az^2R$ . Le nitrate s'obtient en dissolvant la dibromaniline dans un excès d'acide nitrique étendu et faisant passer un courant rapide d'acide azoteux; on concentre sur l'acide sulfurique, on reprend le résidu par l'alcool faible et on précipite par l'éther: prismes fins, blancs; chloroplatinate, lamelles oranges peu solubles.

*Diazoïodobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{I}.\text{Az}^2\text{R}$ . Le nitrate cristallise en aiguilles blanches ou en prismes; le sulfate en lamelles; le chloroplatinate en aiguilles jaunes.

*Diazonitrobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{Az}^2\text{R}$ . Le nitrate se présente sous la forme de longues aiguilles blanches; le chloroplatinate, de longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en prismes.

*Paradiazonitrobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2\text{Az}^2\text{R}$ . Le nitrate cristallise en prismes; le chloroplatinate en aiguilles ou en prismes.

Les dérivés diazoïques de l'amidoazobenzol, de l'amidoazobromobenzol et de l'amidoazotoluène, que nous étudierons avec les corps dont ils dérivent.

*Paradiazotoluène*  $\text{C}^6\text{H}^3.\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{R}$ ; le nitrate et le chloroplatinate ressemblent aux sels correspondants du diazobenzol, le sulfate acide  $\text{C}^7\text{H}^7\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^4\text{H}$  cristallise en aiguilles insolubles ou en prismes.

*Diazonaphtaline*  $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{R}$ , dont on connaît le nitrate et le chloroplatinate.

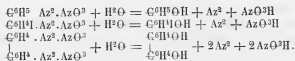
*Diazoanthraquinone*  $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{O}^2\text{Az}^2\text{R}$ , se forme en faisant réagir sur l' $\alpha$ -amidoanthraquinone, dissoute dans l'éther absolu, de l'acide azoteux.

*Diazobenzonitrile (méta)*  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CAz})\text{Az}^2\text{R}$ ; le nitrate forme des aiguilles peu solubles dans l'eau, et le chloroplatinate des aiguilles rouges peu solubles

*Tétrazodiphényle*  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{R} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{R} \end{array}$  dérivé de la benzidine  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2 \end{array}$ ; son sulfate cristallise en aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool et l'éther; le chloroplatinate  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Az}^4\text{Cl}^2.\text{PtCl}^4$ , forme des paillettes jaunes.

On a obtenu, en outre, quelques dérivés diazoïques, par exemple celui de l'orthotoluidine, comme produits intermédiaires pour faire la synthèse de quelques dérivés crésyliques, mais on n'a pas publié leur description.

Tous ces composés diazoïques sont remarquables par leur instabilité. Chauffés avec de l'eau, ils donnent le phénol correspondant, de l'azote, et l'acide qui formait le sel:



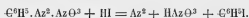
Le sulfate de diazobenzol distillé avec de l'alcool donne de la benzine, de l'aldéhyde et de l'azote:



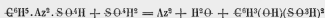
Le nitrate donne dans ce cas des phénols nitrés, par suite de l'action propre exercée par l'acide nitrique produit :



Lorsqu'on chauffe les composés diazoïques avec un acide concentré et en excès, le radical de cet acide se substitue au groupe diazoïque :



Les acides sulfurique et nitrique agissent d'une manière plus profonde :



Acide  
phénoldisulfureux.



Dinitrophénol.



Dinitronaphtol ou jaune de Martius.

Ce dernier corps s'est longtemps préparé par ce procédé.

Le chloroplatinate de tétrazodiphényle, distillé avec le carbonate de soude anhydre à 100 degrés, donne de l'azote, du chlorure platineux  $\text{PtCl}^2$ , et

du dichlorodiphényle  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl} \end{array}$ ; celui de diazobenzonitrile a donné de même du chlorobenzonitrile  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}(\text{CAz})$  et celui de diazochlorobenzol, la benzine bichlorée  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2$ .

Les acides amidés se comportent comme les amines avec l'acide azoteux et les dérivés diazoïques produits jouissent des mêmes propriétés que le diazobenzol.

Ainsi l'acide amidobenzoïque  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \diagdown \\ \text{C}\Theta^2\text{H} \end{array}$  dissous dans l'acide nitrique donne avec l'acide azoteux le nitrate d'acide *diazométabenzoïque*  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{Az}=\text{Az}.\text{Az}\Theta^3 \\ \diagdown \\ \text{C}\Theta^2\text{H} \end{array}$ .

Mais ce nitrate, additionné d'eau, se décompose, et l'hydrate formé  $\text{C}\Theta^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2.\Theta\text{H}$  perd de l'eau en donnant un anhydride  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{C}\Theta-\Theta \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Az}=\text{Az} \end{array}$ . On connaît cependant le chloraurate  $(\text{C}\Theta^2\text{H})\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2.\text{Cl}.\text{AuCl}^3$ , assez stable.

Par contre, le métamidobenzoate d'éthyle ne renfermant plus d'oxyhydre, l'éther métadiazobenzoïque forme un nitrate et un chloraurate bien cristallisés. De même la métadiazobenzamide donne un nitrate et un chloroplatinate.

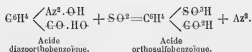
L'acide anthranilique et l'acide amidodracyle se comportent de même, en donnant les anhydrides *diazoorthobenzoïque* (diazosalylique) et *diazoparabenzoïque*. On connaît aussi les dérivés métanitré et métanitrométamidé de ce dernier.

L'acide amidosalicylique donne de même l'acide *diazosalicylique* cristallisé en longues aiguilles et soluble dans les acides.

L'acide  $\alpha$ -diazométatoluique a été mentionné.

Ces dérivés diazoïques sont détonants; ils se décomposent en présence des acides, de l'eau ou de l'alcool chauds, en donnant des dérivés parallèles à ceux du diazobenzol. Ainsi l'acide diazobenzoïque avec l'acide iodhydrique donne l'acide iodobenzoïque; avec l'eau on a l'acide oxybenzoïque.

Enfin l'acide sulfureux, dissous dans l'alcool, transforme à l'ébullition les dérivés diazoïques en acides sulfoconjugués :



Ce procédé a servi entre les mains de ses auteurs à faire la synthèse de nombreux acides sulfoconjugués.

Tous les anhydrides diazoïques des acides aromatiques sont susceptibles de se combiner aux acides, quoique en proportions variables. Ainsi Griess a décrit :

Le nitrate d'anhydride diazoorthobenzoïque, dérivé de l'acide anthranilique, et dont la formule est  $\text{HAzO}^3(\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2)^2$ ;

Et un autre nitrate  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2 + \text{HAzO}^3$ .

L'acide métadiazobenzoïque donne un nitrate isomérique avec ce dernier, et deux sulfates, l'un  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4$  et l'autre à formule moins simple  $5\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{SO}^4$ . Son chloroplatinate et son chloraurate cristallisent dans l'eau, leurs formules sont  $(\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{Cl})^3\text{PtCl}^3$  et  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2\text{ClAuCl}^3$ .

L'acide tribromométadiazobenzoïque se combine également à une molécule d'acide nitrique en donnant un nitrate.

L'acide paradiazobenzoïque fournit de même un nitrate  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{HAzO}^3$ .

L'acide métadiazohippurique donne aussi un nitrate, un chloraurate et un chloroplatinate.

Les dérivés sulfoconjugués des amines se comportent comme les acides amidés, en formant des anhydrides diazoïques susceptibles également de se combiner aux acides.

L'anhydride diazoparaphénylsulfureux a pour formule :



Il a été préparé en faisant passer un courant rapide d'acide azoteux à travers de l'alcool bien refroidi, tenant en suspension de l'acide sulfanilique finement pulvérisé; de l'azote se dégage, et la liqueur se prend en bouillie, formée d'aiguilles fines qui constituent l'acide diazoïque, insoluble dans l'alcool froid, décomposé par l'alcool bouillant qui le transforme en acide phénylsulfureux; l'eau ne le dissout pas à froid; à 60 degrés elle le dissout et le laisse cris-



talliser si on refroidit de suite; sinon la solution aqueuse se décompose peu à peu avec dégagement d'azote et formation d'acide phénolsulfureux.

L'anhydride diazophénylsulfureux sec détone à 100 degrés ou par le frottement. Les alcalis, l'ammoniaque, les acides chlorhydrique et bromhydrique le décomposent, en donnant les acides phénolsulfureux ou bien chloro- ou bromophénylsulfureux; l'hydrogène sulfuré paraît régénérer l'acide sulfanilique. Schmitt décrit l'anhydride *diazodimétabromophénylsulfureux*  $C^6H^3Br^2Az^2SO^2$ , dérivé de l'acide sulfanilique dibromé; l'action de l'eau bouillante produit de l'acide dibromophénolsulfureux, et celle de l'alcool bouillant de l'acide dibromophénylsulfureux.

Son isomère diorthobromé est assez soluble dans l'eau et l'alcool froids.

L'acide orthodiazophénylsulfureux n'est pas décrit; son dérivé métadibromé est assez soluble dans l'eau et l'alcool. On connaît le dérivé tribromé 3, 4, 5, prismes microscopiques peu solubles, et le dérivé tétrabromé, aiguilles microscopiques jaunes; enfin un dérivé monobromé à la place 5, lamelles hexagonales peu solubles.

L'acide métadiazophénylsulfureux est aussi peu connu; on connaît deux dérivés monobromés, l'un à la place 6, l'autre en 4; les trois dérivés tribromés et le dérivé tétrabromé.

L'acide  $\alpha$ -diazophényldisulfureux, décrit par Heinzelmann, a pour formule  $(SO^3H)C^6H^3\left\langle \begin{smallmatrix} Az \\ SO^3 \end{smallmatrix} \right\rangle Az$  et forme des sels monobasiques. Les sels de potasse  $C^6H^3KAz^2S^2O^6$ , et d'ammoniaque sont anhydres; le sel de baryte  $(C^6H^3Az^2S^2O^6)^2Ba + 3H^2O$  forme des tables microscopiques. Il paraît être diméte.

Son isomère, l'acide  $\beta$  ou orthoparadisulfureux, lui ressemble beaucoup, mais le sel de baryte ne renferme que 2  $H^2O$  ainsi que celui de chaux; celui de plomb renferme 3  $H^2O$ .

Un acide diazophényldiorthosulfureux donne un sel de potasse anhydre et un sel de baryte renfermant 2  $H^2O$  (Lander).

L'acide  $\alpha$ -diazodibromophényldisulfureux donne un sel de potasse anhydre.

L'acide  $\beta$ , métabromé, cristallise en lamelles blanches microscopiques renfermant 2  $H^2O$ ; le sel de potasse, monobasique, cristallise avec 3 molécules d'eau.

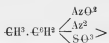
Dans ces divers acides, les résidus  $SO^3H$  sont entre eux dans la position méta.

Les acides sulfoconjugués des toluidines donnent aussi des dérivés diazoïques qui ne diffèrent pas sensiblement de l'acide diazophénylsulfureux; leur formule est  $CH^3 - C^6H^3\left\langle \begin{smallmatrix} SO^3 \\ Az^2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ . Voici ceux qui sont décrits :

Acide orthodiazocrésyl-métasulfureux, poudre blanche insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau, détonant par la chaleur et le choc; l'action de l'alcool bouillant donne l'acide métacrésylsulfureux; l'eau bouillante donne l'acide orthocrésylol-métasulfureux  $CH^3.C^6H^3\left\langle \begin{smallmatrix} OH \\ SO^3H \end{smallmatrix} \right\rangle$  (Limpricht et Gerver);

Acide orthodiazocrésyl-parasulfureux; l'alcool chaud le transforme non en acide crésylsulfureux, mais en son dérivé oxyéthylé  $CH^3.C^6H^3\left\langle \begin{smallmatrix} O.C^2H^5 \\ SO^3H \end{smallmatrix} \right\rangle$ ; l'alcool méthylique agit pareillement (Hayduck);

Le dérivé nitré du précédent est obtenu en traitant l'acide toluidinesulfureux par l'acide nitrique fumant et froid, en ajoutant de l'eau; sa formule est :



l'alcool bouillant ne le décompose pas; l'action de l'eau donne l'acide nitro-crésylolsulfureux (Hayduck);

Dérivé dibromé et dérivé dibromonitré de l'acide orthodiazocrésylparasulfureux (Hayduck);

Acide paradiazocrésylorthosulfureux, et son dérivé nitré (Pagel);

Dérivé bromé du même acide (Jensenn);

Acide paradiazocrésylmétasulfureux et ses dérivés bromé et nitré (von Pechmann).

La naphthaline fournit aussi des acides, de la formule :



Chaque naphtylamine peut donner sept acides sulfoconjugués, suivant que le groupe  $\text{SO}^3\text{H}$  se substitue à l'une des sept autres places de la molécule, places qui ne sont pas symétriquement distribuées par rapport à la soudure, d'une part, et à la substitution amide d'autre part. Sur ces quatorze acides diazoïques possibles on en connaît deux.

M. Clève a décrit l'anhydride  $\alpha$ -diazonaphthalinesulfureux  $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Az}^2\text{SO}^3$ , dans lequel les groupes  $\text{Az}^2$  et  $\text{SO}^3$  sont distribués dans les deux groupes phényles, et dans les deux places opposées voisines de la soudure: si l'on se rapporte au schéma de la naphthaline, avec la nomenclature de MM. Nölting et Reverdin (1), les positions seront  $\alpha^1$  dans un des noyaux et  $\alpha^2$  dans l'autre, soit  $\alpha^1 = \alpha^2$ .

Il l'a obtenu en dirigeant un courant d'acide nitreux dans de l'alcool faible qui tient en suspension de l'acide  $\alpha$ -amidonaphtylsulfureux. Ce nouvel acide est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, ne détone ni par le choc ni par la chaleur; chauffé avec de l'eau, il donne beaucoup d'azote et une liqueur rouge, sans doute un acide oxyazonaphtylsulfureux; l'acide bromhydrique chaud le décompose, et l'on a une solution rouge, contenant un acide bromonaphtylsulfureux dont le sel de potasse est peu soluble.

Si les deux substitutions se font dans le même noyau, on obtient un acide tout différent du premier et dont la formule de structure est  $\alpha^1 - \alpha^2$ , les deux substitutions étant réciproquement dans la position para.

Il forme des cristaux microscopiques, de couleur jaunâtre; il détone par la chaleur ou par le choc; l'acide nitrique le transforme en dinitronaphtol.

(1) Pour plus de détails sur la classification des dérivés de la naphthaline, voyez la brochure de MM. Nölting et Reverdin, *Über die Constitution der Naphthalins und seiner Abkömmlinge*. Genève, Bâle et Lyon, H. Georg, 1880.

**Diazophénols.** — Les amidophénols isomériques  $\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}$  donnent de même des dérivés diazoïques. On arrose l'amidophénol ou son chlorhydrate avec de l'alcool absolu et saturé d'acide azoteux, en refroidissant avec de la glace; la solution devient bleue, puis brune; on ajoute alors de l'éther jusqu'à la formation d'un trouble; le chlorhydrate de *diazophénol* se sépare après quelque temps.

La modification  $\alpha$  ou ortho  $\text{OH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2\text{Cl}$ , correspondant au nitrophénol volatil, cristallise en rhomboédres assez solubles dans l'alcool, et renfermant de l'eau de cristallisation qu'ils perdent à l'air.

Son isomère dérivant de l'isonitrophénol, ou para, cristallise en longues aiguilles incolores, solubles dans l'alcool.

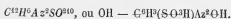
Les alcalis décomposent ces chlorhydrates, aussi les auteurs n'ont-ils pas obtenu les anhydrides diazoïques purs. L'acide iodhydrique les transforme en iodophénols; l'acide chlorhydrique les résinifie. En distillant les chloroplatinates de ces chlorhydrates diazoïques on obtient les chlorophénols isomériques correspondants.

L'action de l'acide nitreux sur le phénol en solution étherée fournit, outre le méta et l'orthonitrophénol, du paradiazophénol.

Bennewitz a décrit l'acide *orthodiazophénolsulfureux*, poudre verdâtre, qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante; il est peu soluble à froid et ne se combine pas aux acides; ses sels sont instables; celui d'ammoniaque cristallise en lamelles jaunes.

L'acide métadiazophénolsulfureux est plus soluble et plus altérable que son isomère ortho.

Les acides diazophénolsulfureux ont pour formule :



L'acide paradiazophénol-disulfureux est bibasique et son sel de potasse cristallise en aiguilles avec  $\text{H}^2\text{O}$  : il est assez soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool; chauffé avec l'eau, il fournit un acide hydroquinone disulfureux  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2(\text{SO}^3\text{K})^2 + \text{H}^2\text{O}$  différent des deux isomères connus (Wilsing).

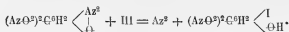
Griess a décrit les dérivés suivants du diazophénol :

*Diazonitrophénol*  $(\text{AzO}^2)\text{C}^6\text{H}^3\left\langle\begin{smallmatrix}\text{Az} \\ \text{O}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{Az}$ , obtenu par l'action de l'acide nitreux sur la solution étherée du nitramidophénol  $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3\left\langle\begin{smallmatrix}\text{AzH}^2 \\ \text{OH}\end{smallmatrix}\right\rangle$  et faisant cristalliser dans l'alcool la masse granuleuse brune qui se dépose. Il forme une poudre jaune clair, brunissant à l'air, détonant à 100 degrés, qui est très soluble dans l'alcool et se dissout lentement dans l'eau chaude en se décomposant partiellement; il est presque insoluble dans l'éther. Les acides chlorhydrique et sulfurique froids le dissolvent facilement et sans décomposition; l'eau le précipite inaltéré de ses solutions. L'acide azotique fumant le transforme à l'ébullition en un corps qui se précipite en flocons jaunes par

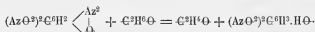
addition d'eau. Si l'on chauffe la solution alcoolique du diazonitrophénol, il se dégage de l'azote, et on obtient un corps amorphe brun-rouge, qui paraît être un nitrophénol.

Le *diazonitrochlorophénol* s'obtient de la même manière que le précédent en partant du nitramidochlorophénol  $(\text{AzO}^2)\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right\rangle$ . Sa formule est  $\text{AzO}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Az}$ . Il cristallise de sa solution alcoolique en gros prismes de couleur brun-rougeâtre; de sa solution aqueuse en lamelles d'un jaune verdâtre; de l'éther en aiguilles groupées en gerbes. Les acides le dissolvent sans l'altérer. Il résiste à la température de 100 degrés sans se décomposer, mais détone violemment si on le chauffe plus haut. Sa solution alcoolique, additionnée de potasse, donne à chaud de l'azote et du nitrochlorophénol.

Le *diazodinitrophénol*  $(\text{AzO}^2)^2\text{C}^6\text{H}^2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Az}$  dérive dans les mêmes conditions de l'acide picramique  $(\text{AzO}^2)^2\text{C}^6\text{H}^2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right\rangle$ . Il cristallise en lamelles d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Avec quelques précautions on peut le faire cristalliser dans l'alcool bouillant. Il se combine à l'acide sulfurique en donnant des lamelles microscopiques; l'eau le remet en liberté. L'acide iodhydrique le transforme, d'après Körner, en azote et iodobinitrophénol :



Le diazodinitrophénol, chauffé en solution alcoolique avec du carbonate de potasse, donne du dinitrophénol :



L'amidonitranisol, ou mieux son nitrate  $(\text{AzO}^2)(\text{O} \cdot \text{CH}^3)\text{C}^6\text{H}^3\text{AzH}^2, \text{HAzO}^2$  fournit dans les mêmes conditions l'azotate de *diazonitranisol* :



celui-ci, par l'addition d'éther à sa solution alcoolique, se précipite en lamelles blanches, que l'ébullition avec l'eau ne décompose que lentement. Le chloroplatinate correspondant  $[(\text{AzO}^2)(\text{O} \cdot \text{CH}^3)\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$  est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise de sa solution dans l'eau chaude en prismes orange bien développés; distillé avec du carbonate de soude, il donne du chloronitranisol. L'anisol ne renfermant pas d'oxydyle, son dérivé diazoïque ne peut plus se transformer en anhydride.

L'amidoparacrésylol engendre un dérivé diazoïque, le *diazoparacrésylol*,  $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\text{Az}^2\text{Cl}$ , dont le chloroplatinate  $(\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\text{Az}^2\text{Cl})^2\text{PtCl}^4$  est insoluble.

M. Limpricht a montré que les acides diazoïques sulfoconjugués (quoique solubles dans les alcalis) renferment le groupement anhydre  $\begin{matrix} \text{SO}^3 \\ \diagup \text{Az} \diagdown \end{matrix}$  Az qui ne forme pas de sels, et jouit de propriétés détonantes. Ce caractère s'étend aux dérivés diazoïques des phénols qui renferment le groupe  $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \text{Az} \diagdown \end{matrix}$  Az, et à ceux des acides carboxylés qui renferment le groupe  $\begin{matrix} \text{CO}^2 \\ \diagup \text{Az} \diagdown \end{matrix}$  Az; tandis que l'amidonitranisol, ayant un groupe  $\text{OCH}^3$ , non salifiable par conséquent, se comporte comme l'aniline.

La nitrophénylènediamine présente un cas semblable. L'acide azoteux la transforme en *diazoïmidonitrobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^3\text{—AzO}^2$  que l'on peut faire recristalliser



dans l'eau. Ce corps se dissout dans les alcalis ou les carbonates alcalins sans les saturer, ni dégager d'acide carbonique; il est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, et il cristallise de sa solution en longues aiguilles jaunissant un peu vers 100 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 211 degrés et se sublimant à une température plus élevée en se décomposant partiellement. Sa solution dans la potasse, évaporée, abandonne des cristaux, prismes aplatis de la composition  $\text{C}^6\text{H}^3\text{KAz}^4\text{O}^2$  dont la formule est :



Si on remplace la potasse par de l'ammoniaque concentrée et que l'on ajoute à cette solution du nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc amorphe, ayant la formule  $\text{C}^6\text{H}^3\text{AgAz}^4\text{O}^2$ .

Ladenburg a décrit sous le nom d'amidoazophénylène  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3$  un corps qu'il obtient en traitant l'orthophénylènediamine, fusible à 99 degrés, par l'acide azoteux; ce corps fond à 98°,5 et cristallise en aiguilles blanches de sa solution dans la benzine ou le toluène; il est assez stable vis-à-vis du perchlorure de fer; sa composition est évidemment voisine de celle du corps précédent et doit se traduire par la formule :



Les acides  $\beta$  (1.2.3), et  $\gamma$  (1.3.4) diamidobenzoïques, dont les groupes  $\text{AzH}^3$  sont voisins et dans la relation ortho, produisent également des composés  $\text{C}^6\text{O}^2\text{H}^2\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^2$ , dont la constitution est analogue. Le sel de baryte  $\beta$  renferme  $4\text{H}^2\text{O}$ , le sel  $\gamma$   $2\text{H}^2\text{O}$ ; ils sont assez solubles dans l'eau chaude et cristallisent par le refroidissement de leur solution.

Remarquons en passant que ces composés sont isomériques avec le diazobenzolimide et l'acide diazobenzoïmidique que nous étudions plus loin.

La paramétrésylènediamine, ayant ses deux amidogènes dans la position réciproque ortho, se comporte de même.

La  $\beta$ -naphène-diamine  $C^{10}H^6(AzH^2)^2$  donne également une diazoamidonaphtaline  $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \diagup Az \\ \diagdown AzH \end{smallmatrix} Az$ ; il est préférable de la préparer avec le sulfate de la base et le nitrite de soude, en faisant cristalliser dans la benzine bouillante. Ce produit constitue des aiguilles fines, rouges, brillantes, qui sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, moins solubles à froid; ses sels sont instables. La potasse le dissout et donne une combinaison cristallisée, s'altérant à la longue et décomposée par l'eau. L' $\alpha$ -naphtène-diamine ne produit rien de semblable.

Ces anhydrides sont probablement des corps diazoamidés.

La formation de ces composés est un indice certain que les deux amidogènes sont dans la position ortho; on peut se servir de ce caractère pour fixer la position des groupes  $AzH^2$ ; les dérivés métadiamidés donnent des matières colorantes azoïques, et les dérivés para ne donnent que des composés diazoïques.

### Dérivés par addition des corps diazoïques

La double atomicité qui relie les deux atomes d'azote permet à ces corps de fixer, comme tous les corps non saturés, deux atomes monovalents. Dans la série parallèle des corps azoïques dont le type est l'azobenzide, nous connaissons trois séries de composés par addition, suivant qu'ils fixent de l'oxygène, de l'hydrogène, ou des métalloïdes halogènes, chlore ou brome. Mais ici les corps oxygénés, dont le type serait l'oxydiazobenzol, ne sont pas connus. On ne connaît que les dérivés bromés et peut-être les dérivés hydrogénés.

Le dérivé bromé, ou *perbromure de diazobenzol*, a été décrit par Griess, qui le compare au periodure de tétréthylammonium. Si, à une solution aqueuse de nitrate de diazobenzol, on ajoute de l'acide bromhydrique concentré et chargé de brome, il se sépare d'abord du tribromophénol; puis par une nouvelle addition d'acide bromé, on obtient une huile rouge-brun dense, qu'on sépare et qu'on lave à l'éther; elle se prend en cristaux, qui sont le perbromure de diazobenzol  $C^6H^5.Az.Br$ . Il est insoluble dans l'eau et l'éther, peu soluble dans



l'alcool. L'eau le décompose rapidement; un lavage prolongé à l'éther lui enlève deux atomes de brome, l'acide sulfureux le transforme en sulfate de diazobenzol. Chauffé avec du carbonate de soude, il produit de la benzine bromée.

Griess a indiqué en outre le *perbromure de diazonaphtaline*, et le *perbromure de diazocyanobenzol* (diazobenzonitrile)  $C^6H^4(CAz)Az^2Br$ .

Griess et Martius ont décrit le *perbromure de tétrazodiphényle*  $C^{12}H^8Az^4Br^6$ . Ce corps bouilli avec de l'alcool, donne le bromodiphényle  $C^{12}H^8Br^2$  identique avec celui obtenu par M. Fittig en faisant agir le brome sur le diphenyle, et qui fond à 164 degrés.

Griess a préparé le *perbromure de diazonitranisol*, cristallisé en lamelles blanches.

On connaît aussi les *perbromures* d'acides *diazodracyle*, *diazosalylique* et *diazobenzoïque*, corps isomères ayant pour formule :



L'action de l'ammoniaque sur ces perbromures donne naissance à des corps très curieux. Avec le perbromure de diazobenzol, on a le *diazobenzolimide*. Le perbromure de diazonaphtaline engendre le *diazonaphtylimide*. Le perbromure de tétrazodiphényle donne le *tétrazodiphénylimide*, lamelles jaunes, explosives, cristallisant de l'alcool ou de l'éther bouillant, ne se combinant ni aux bases ni aux acides.

Le perbromure de diazocyanobenzol produit le *diazocyanobenzolimide*  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CAz})\text{Az}^2.\text{AzH}$ , longues aiguilles jaunâtres fusibles à 51 degrés, détonant plus haut, assez solubles dans l'alcool chaud.

L'acide *orthodiazobenzoïmidique* fond à 145 degrés, le *méta* à 160 degrés, le *para* à 185 degrés.

Griess a obtenu l'acide *métadiazobenzoïmidique*  $\text{C}^7\text{H}^5\text{Az}^3\text{O}^2$ , en traitant par l'acide azoteux l'acide méta-hydrazinebenzoïque,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{H}.\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}.\text{AzH}^2$  ou  $\text{C}^7\text{H}^5\text{Az}^2\text{O}^2$ , qu'il appelle acide hydrodiazobenzoïque.

Griess a préparé aussi le *diazonitranisolimide*, cristallisé en aiguilles jaunâtres, et dont l'odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères.

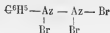
Le *diazobenzolimide* se prépare, comme nous venons de le dire, par l'action de l'ammoniaque sur le perbromure de diazobenzol. Il se sépare sous la forme d'une huile dense, brune, détonant par la chaleur, et qu'on distille avec de l'eau. Ce corps, ainsi purifié, est jaune pâle, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, et possède une odeur aromatique particulière. Il ne cristallise pas dans les mélanges réfrigérants. L'acide chlorhydrique et la potasse sont sans action sur lui : les acides sulfurique et azotique le décomposent. L'acide sulfurique et le zinc le transforment en aniline et ammoniaque :



On peut, dans sa préparation, remplacer l'ammoniaque par l'éthylamine, on obtient alors l'*éthylidiazobenzolimide*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{C}^2\text{H}^5$  ou  $\text{C}^8\text{H}^9\text{Az}^2$ , qui ressemble entièrement au diazobenzolimide.

Le diazobenzolimide se prépare encore en traitant la phénylhydrazine par l'acide azoteux, ou par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le sulfate de diazobenzol (E. Fischer).

Si la formule du perbromure de diazobenzol est suffisamment établie, car on ne peut douter qu'elle ne soit :



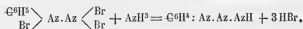
et que ce corps ne soit par rapport au diazobenzol le correspondant de l'oxyazobenzide par rapport à l'azobenzide, par contre le mode de formation du diazobenzolimide et la formule de son dérivé éthylé ne cadrent plus avec cette formule; ce corps paraît plutôt se rapporter à un dérivé de l'amidogène, et nous sommes forcés, pour définir sa constitution, de nous servir de l'ancienne interprétation de Griess pour les dérivés diazoïques :



Le diazobenzolimide aurait pour constitution :



Cette formule, que nous avons exposée en 1879 dans une conférence au laboratoire de M. Wurtz, rend compte de son mode de formation et de réduction. En effet, dans la réaction de l'ammoniaque sur le perbromure de diazobenzol, on peut admettre, pour expliquer la production de l'acide bromhydrique, une perte d'hydrogène dans le noyau benzénique; en même temps que les deux atomes de brome de l'autre noyau enlèvent deux atomes d'hydrogène à l'ammoniaque, dont le reste amidogène se soude à l'azote :



D'un autre côté si la formule généralement admise :



était vraie, on aurait, par hydrogénation, de l'ammoniaque et de la phénylène-diamine.

Les dérivés par addition d'hydrogène au diazobenzol, correspondant à l'hydrazobenzol, ne sont pas encore connus; cependant on peut considérer comme rentrant dans cette classe le sel décrit par Strecker et Römer, qui a pour formule  $C^6H^7Az^2.SO^3K + H^2O$  et qui se forme en traitant le nitrate de diazobenzol par le bisulfite de potasse.

D'après MM. Schmitt et Glück, en faisant bouillir l'ortho ou le métadiazophénol, avec du sulfite acide de soude, puis précipitant par le chlorure de potassium, on aurait un sel peu soluble, ayant pour formule:  $C^6H^4(OH)Az^2.SO^3K$ ; le diazocrésylol, l'acide diazosalylique et le diazodichlorophénol se comporteraient d'une manière analogue. Cependant l'observation de MM. Strecker et Römer a été confirmée par M. Em. Fischer, qui, en traitant le chlorhydrate de diazobenzol par le bisulfite de soude, a obtenu, suivant la proportion de ce dernier corps, deux sels, l'un, sulfite de diazobenzol et de sodium:  $C^6H^5Az^2SO^3Na$ ; et l'autre:  $C^6H^5Az^2H^2SO^3Na$ . Ce dernier, traité par l'acide



chlorhydrique, au lieu de fournir le corps  $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^2\text{Cl}$  conformément à l'équation :



donne le corps  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}.\text{AzH}^2$ , sans doute par l'action réductrice de l'acide sulfureux sur le composé hydrodiazotique formé. Le corps  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{AzH}^2$  est une hydrazine : nous le retrouverons plus loin (p. 00).

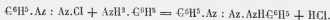
M. Griess a obtenu de même avec l'acide diazobenzotique  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2$  le sel  $\text{C}^7\text{H}^5\text{Az}^2\text{KSO}^7$  et l'hydrazine correspondante.

Voici les caractères de l'acide décrit par MM. Strecker et Römer. Le sel de potasse a pour formule  $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^2\text{SO}^3\text{K}$  ; il renferme 1 molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 120 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool : chauffé avec la chaux sodée, il ne donne ni ammoniaque, ni aniline. Le sel de baryte ( $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^2\text{SO}^3$ )<sup>2</sup>Ba contient de l'eau de cristallisation, qu'il perd à 115 degrés ; il est peu soluble dans l'eau froide et s'obtient par double décomposition. Le sel de potasse réduit les sels d'argent, de cuivre et de mercure. L'acide nitrique bouillant sépare le soufre de ces corps à l'état d'acide sulfurique.

Enfin W. König, en traitant la solution de sulfate ou de chlorhydrate de diazobenzol par une solution concentrée d'acide sulfureux, a obtenu des cristaux ayant pour formule :  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{AzH}.\text{SO}^3.\text{C}^6\text{H}^5$ , identiques au corps décrit par Fischer, et préparé en faisant réagir sur la phénylhydrazine le chlorure phénylsulfureux  $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{Cl}$ . Ce corps, phénylsulfite d'hydrodiazobenzol, chauffé avec de l'oxyde de mercure, donne du phénylsulfite de diazobenzol  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} : \text{Az}.\text{SO}^3.\text{C}^6\text{H}^5$ , identique avec le corps préparé par un sel de diazobenzol et un phénylsulfite. M. König a obtenu des combinaisons de même type avec le paradiazotoluène, ou avec l'acide éthylisossulfureux,  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{SO}.\text{OH}$ .

### Composés diazoamidés.

Le diazobenzol, en présence d'aniline ou d'un sel d'aniline, donne naissance à un acide libre et à un nouveau corps renfermant trois atomes d'azote soudés directement ensemble, qui résulte de la substitution du radical diazobenzol un atome d'hydrogène de l'ammoniaque :



Les composés diazoamidés sont caractérisés par trois réactions générales :

1° Avec l'acide nitreux, ils donnent le mélange du dérivé diazoïque primitif du dérivé diazoïque de l'amine combinée :



2° Ils sont transformés facilement en dérivés amidoazoïques :



Cette réaction qui s'accomplit par la seule action du temps, s'opère plus rapidement en présence d'un alcali, d'un acétate alcalin, ou d'un excès de sel de l'amine génératrice.

3° Enfin un alcaloïde aromatique ou un phénate alcalin déplacent le groupe amidé pour donner un dérivé azoïque substitué.

Griess a le premier signalé ces corps : il a décrit la combinaison des acides amidobenzoïque et diazobenzoïque, ou acide *diazoamidobenzoïque*, qu'il appelait acide diazobenzoamidobenzoïque, et qu'il préparait en traitant par l'acide azoteux une solution alcoolique froide d'acide amidobenzoïque. En faisant passer de même un courant d'acide azoteux dans de l'aniline dissoute dans six fois son poids d'alcool, à basse température, il a obtenu le *diazoamidobenzol*  $C^6H^5Az : Az.AzH.C^6H^5$ . M. Griess a décrit encore :

Un *diazoamidobromobenzol*,  $C^{12}H^9Br^2Az^3$ , qui cristallise en aiguilles ou lamelles orangées, fusibles à 145 degrés ; il provenait d'une bromaniline fusible à 57 degrés qui était sans doute un mélange ;

Le *diazoamidochlorobenzol*, aiguilles jaunes, fusibles à 124°,5 (série para) ;

Les *diazoamidonitrobenzols* ; l' $\alpha$  ou ortho forme des grains microscopiques, très peu solubles dans l'alcool bouillant et l'éther, fusibles à 224°,5 ; le  $\beta$  ou para constitue des prismes rougeâtres, fondant à 195°,5 ;

Le *diazoamidodichlorobenzol*, aiguilles jaunes de soufre, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 126°,5 ;

Le *diazoamidodibromobenzol*  $C^{12}H^7Br^4Az^3$ , aiguilles jaune d'or ou grains jaune-brun, fusibles à 167°,5 ;

Le *diazoamidotoluène*, aiguilles jaunes ou rougeâtres ;

Enfin le *diazoamidonitranisol*, aiguilles microscopiques jaunes, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

M. Martius a préparé l' $\alpha$ -*diazoamidonaphtaline*, au moyen du chlorhydrate d' $\alpha$ -naphtylamine et de nitrite de soude étendu : ce composé cristallise de ses solutions alcooliques en lamelles jaune-brun, qui au bain-marie fondent en une sorte de résine et se décomposent par une chaleur plus forte. Les acides minéraux concentrés la dissolvent en violet (preuve que la transformation en amidoazonaphtaline était au moins partielle).

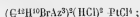
Willbrandt et Beilstein ont décrit l'acide *diazoamidodracyle*.

L'acide *diazoamidoparatoluïque* cristallise en prismes microscopiques, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide *diazoamidométacuminique* lui ressemble beaucoup.

Griess, en faisant réagir sur le nitrate de diazobenzol une série de corps amidés aromatiques, ou les sels de ces corps amidés sur la combinaison potassique de diazobenzol, a préparé les dérivés suivants :

*Diazobenzol-amidobromobenzol*  $C^6H^5Az^2 : AzHC^6H^4Br$  ; il cristallise en aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, et forme un chloroplatinate insoluble, cristaux aciculaires jaunes ayant pour formule :



*Diazobenzol-amidoparatoluène*,  $C^6H^5Az^2 - AzH.C^6H^4GH^3$ , lamelles brillantes, jaunes ;

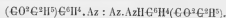
*Diazoparatoluène-aniline*  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}_3)\text{Az}^2.\text{AzH}\text{C}^6\text{H}^5$ , longues aiguilles jaunes.  
*Diazobenzol  $\alpha$ -naphtylamine*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2.\text{AzH}\text{C}^{10}\text{H}^7$ , prismes brillants, rouge-rubis, très solubles dans l'alcool et l'éther ;

Acide *diazobenzol-amidobenzoïque*  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{AzH}\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})$ , cristallisé, soluble dans la potasse il forme des sels métalliques insolubles et un chloroplatinate ; son éther éthylique  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2-\text{AzH}\text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ , cristallise en aiguilles jaune clair, solubles dans l'alcool et l'éther.

Avec le nitrate de tétrazodiphényle en solution aqueuse, et l'aniline, Griess a obtenu le *tétrazodiphénylamidobenzol*  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^4, 2\text{C}^6\text{H}^6\text{Az}$ , cristallisant de l'alcool ou de l'éther en lamelles jaunes faiblement explosives.

Le *diazoamidobenzol* s'obtient aisément en faisant passer du bromure ou du chlorure de nitrosyle dans de l'aniline. L'acide nitreux agissant sur l'aniline, ou les nitrites neutres sur un sel d'aniline donnent aussie produit. Pour le préparer, il faut opérer avec un très léger excès d'acide, dont une trop grande proportion favoriserait la formation de diazobenzol. Il s'obtient généralement en versant une solution de 18 parties de nitrite de soude et 500 parties d'eau, dans une solution assez étendue (au 10<sup>e</sup>) et légèrement acide de 100 parties de chlorhydrate d'aniline, bien refroidie ; il se dépose en petits cristaux jaunes ou aiguilles fusibles à 91 degrés, insolubles dans l'eau et l'éther, peu solubles dans l'alcool froid. Il détone à 200 degrés. Le diazoamidobenzol n'est pas salifiable ; cependant il forme un chloroplatinate. L'acide chlorhydrique étendu et chaud agit sur lui comme il agirait séparément sur ses deux éléments ; on a du phénol, comme le ferait le diazobenzol, et du chlorhydrate d'aniline. Le brome en solution étherée engendre du bromure de diazobenzol et de la tribromaniline. Enfin l'acide azoteux en présence d'acide azotique donne de l'azotate de diazobenzol.

L'acide *diazoamidométabenzoïque* s'obtient de même en ajoutant une solution alcoolique saturée d'acide nitreux à une solution alcoolique d'acide amidobenzoïque, et chauffant à 30 degrés. Il se forme un volumineux précipité d'aiguilles microscopiques de couleur orangée, presque insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme. On peut le dissoudre dans la potasse ou l'ammoniaque et le précipiter par un acide sans l'altérer ; il se décompose vers 180 degrés. Il déplace l'acide carbonique des carbonates, il est bibasique ; son sel de baryte est peu soluble. Son éther éthylique a été obtenu par M. Griess en faisant passer l'acide azoteux dans une solution alcoolique saturée d'éther amidobenzoïque ; il se dépose de la solution alcoolique bouillante, en magnifiques aiguilles jaune d'or, fusibles à 144 degrés ; il a pour formule  $\text{C}^{30}\text{H}^{10}\text{Az}^3\text{O}^4$ , ou  $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^1\text{O}^4$ , soit :



L'éther méthylique fond à 160 degrés.

L'acide diazoamidobenzoïque se comporte avec les réactifs d'une manière analogue à celle du diazoamidobenzol ; par exemple :

Avec l'acide chlorhydrique, on a de l'acide chlorobenzoïque fusible à 150 degrés et du chlorhydrate d'acide amidobenzoïque ;

Avec l'acide iodhydrique, de l'acide iodobenzoïque et de l'iodhydrate d'acide amidobenzoïque;

Avec l'eau de brome, les acides bromobenzoïque et tribromobenzoïque, et des corps résineux;

Avec du bromure d'iode BrI, un mélange des acides iodobenzoïque et tribromobenzoïque;

Avec l'acide nitrique, de l'acide trinitroxybenzoïque. \*

Avec l'acide nitreux, de l'acide nitroxybenzoïque. Si on opère en présence d'alcool, on a seulement de l'acide benzoïque, de l'aldéhyde et de l'azote;

Avec l'ammoniaque, de l'acide amidobenzoïque.

On connaît aussi son isomère, l'acide *diazoamidodracylique*; on a également décrit l'acide *métachloroorthodiazoamidobenzoïque*, poudre orange, l'acide *diazoamidoanisique*, poudre amorphe, jaune, l'acide *diazoamidoparatoluïque*, prismes jaunes microscopiques, et l'acide *diazoamidocuminique*, lamelles microscopiques très instables, ainsi que les éthers de ces acides. L'histoire de ces corps se calque sur celle de l'acide et de l'éther diazoamidobenzoïques.

L'acide  $\alpha$ - ou orthoparadiamidobenzoïque, dont les amidogènes sont entre eux dans la position méta, engendre un dérivé diazoamidé  $C^{14}H^{12}Az^5O^4$ , tandis que les acides  $\beta$ - ou métapara. et  $\gamma$ - ou orthométa, ayant les amidogènes voisins se comportent comme l'orthophénylène diamine (voy. p. 12). L'acide  $\delta$ - ou diméta donne directement un dérivé amidoazoïque, comme la métaphénylène-diamine.

D'après la formule que nous avons assignée aux composés diazoamidés, il semble que l'on doive obtenir en faisant réagir l'acide amidobenzoïque sur le diazobenzol, un acide diazobenzol-amidobenzoïque, différent de l'acide amidobenzol-diazobenzoïque, qui se préparerait par l'action de l'aniline sur l'acide diazobenzoïque. Le premier se formule ainsi :



et le second :

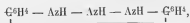


Cependant un mémoire de M. Griess conclut à l'identité de ces corps; cette similitude s'étendrait aux combinaisons suivantes :

Diazobenzol-amidobromobenzol et diazobromobenzol-amidobenzol ;

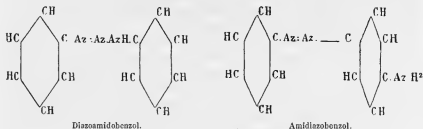
Diazobenzol-amidotoluène et diazotoluène-amidobenzol.

Cet éminent chimiste a proposé comme formule du diazoamidobenzol :



mais cette formule qui le rattacherait à la benzidine est invraisemblable et ne rend aucunement compte des réactions si nettes de ce corps, notamment de sa transformation en amidoazobenzol, dont la structure ne peut plus être discutée, ainsi que nous le verrons plus loin.

Pour que cette transformation du dérivé diazoamidé en dérivé amidoazoïque puisse s'opérer, il faut que, dans la molécule benzénique réagissante, la position dite para, vis-à-vis du résidu amidogène  $AzH^2$ , soit libre, c'est-à-dire occupée par un atome d'hydrogène du groupement aromatique; car c'est précisément entre ces deux positions que s'opérera le travail, le mouvement moléculaire qui transformera une soudure par les atomes d'azote en une soudure entre atomes d'azote et de carbone. Le schéma suivant figure ce mouvement.



Si cette place para est occupée par le méthyle comme dans la paratoluidine, la transformation n'aura pas lieu, ou bien se fera dans la relation ortho vis-à-vis de l'amidogène, et seulement dans des conditions récemment signalées par M. Nölting, tandis qu'avec l'orthotoluidine (et la métatoluidine) elle se fait dans la relation para; d'un autre côté, la paraphénylènediamine ne donne pas de dérivé amidoazoïque, ou du moins l'on n'a pas encore pu en isoler parmi les produits de l'action de l'acide azoteux.

D'après ce que nous avons dit, il est évident que les combinaisons de diazobenzol avec l'éthylamine ou la diméthylamine ne pourront se transformer en combinaisons amidoazoïques, l'élément essentiel de cette transformation, le noyau aromatique fondamental, faisant défaut. Ces combinaisons ont été décrites, ainsi que celles du diazobenzol avec la pipéridine; elles sont cristallisées: l'acide picrique en précipite du picrate de diazobenzol; la résorcine, un sel d'aniline ou de naphtylamine les décompose en formant des dérivés azoïques substitués, soit hydroxyazoïques ou amidoazoïques.

### Corps azoïques

Les corps azoïques ont pour formule générale, ainsi que nous l'avons dit,  $M-Az=Az-M$ ; c'est-à-dire un groupe  $Az=Az$  réunissant deux noyaux aromatiques  $M$ , susceptibles de substitutions.

Sous ce nom de groupement ou noyau aromatique, il est bien entendu que nous voulons comprendre, non seulement la benzine et ses homologues, mais en général toutes les combinaisons dont la base est le noyau benzénique, la série de la naphthaline, de l'anthracène et de la quinoléine; cependant on ne connaît encore que les dérivés des séries benzénique et naphthalique.

De même que les corps diazoïques, les corps azoïques sont capables, grâce

à la double liaison entre les atomes d'azote, de fixer deux atomes monovalents : on a ainsi, en fixant de l'hydrogène ou de l'oxygène, les corps hydrazoïques ou oxyazoïques, qui ont bien plus de stabilité et sont mieux connus que les corps correspondants de la série diazoïque.

L'azobenzide a été obtenu dès 1834, par Mitscherlich, en réduisant la nitrobenzine par la potasse alcoolique ; on avait admis alors la série suivante (notée en équivalents):

Nitrobenzine.....	$C^{12}H^5AzO^4$
Azoxybenzide. ....	$C^{12}H^5AzH$
Azobenzide .....	$C^{12}H^5Az$
Hydrazobenzol.....	$C^{12}H^5AzO$
Aniline.....	$C^{12}H^5AzH^2$

Ainsi l'on considérait l'azoxybenzide, l'azobenzide et l'hydrazobenzol comme des termes intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline. Mais la transformation de l'hydrazobenzol en benzidine, si bien étudiée par M. A. W. Hofmann, montra que ces corps contenaient deux radicaux phényles, et à la suite des travaux de Griess sur les dérivés diazoïques, on a pu rattacher l'azobenzide nitré et sulfoconjugué à l'amidoazobenzol et à l'oxyazobenzol, en démontrant partout l'existence du double groupe  $Az^2$  qui donne ces caractères propres à toute la série.

Les corps azoïques, loin d'être un terme de passage dans la préparation de l'aniline, ne donnent ce produit que sous l'influence d'une action réductrice violente qui détruit entièrement leur molécule. Nous en donnerons la preuve en nous appuyant sur une expérience de M. Limpricht. En traitant un dérivé nitré, par exemple la nitrobenzine ou l'acide nitrobenzoïque, par le protochlorure d'étain, il l'a transformé en dérivé amidé, soit aniline ou acide amidobenzoïque ; mais les dérivés oxyazoïques et azoïques n'ont pu, ni par le protochlorure d'étain à 200 degrés, ni par l'acide iodhydrique, donner autre chose que des dérivés hydrazoïques.

Nous diviserons l'histoire des corps azoïques en deux parties : nous étudierons d'abord les corps symétriques, c'est-à-dire ceux dont les deux noyaux aromatiques sont identiques, et leurs dérivés par addition : les corps hydrazoïques et oxyazoïques ; ces produits se préparent principalement par la réduction des composés nitrés. Ensuite nous passerons aux corps azoïques dyssymétriques qui s'obtiennent en partant des corps diazoïques.

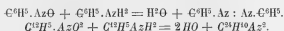
### Corps azoïques symétriques

Le type de ces corps est l'azobenzide, découvert par Mitscherlich. On le prépare en distillant la nitrobenzine avec de la potasse alcoolique, il passe un liquide rouge qui cristallise bientôt. On exprime la masse solide dans le papier-filtre, et on fait cristalliser dans l'éther. On l'obtient mélangé d'aniline dans la distillation sèche de l'azoxybenzide, ou en distillant 1 partie de nitrobenzine,

3 parties de fer et 1 partie d'acide acétique; on rectifie le produit pour enlever la majeure partie de l'aniline, et ce qui en reste est enlevé par l'acide chlorhydrique; on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

L'azobenzide se forme aussi en distillant la nitrobenzine sur de la potasse caustique en poudre ou en réduisant la nitrobenzine par la poudre de zinc en présence de potasse caustique et d'alcool, ou bien par le sodium ou son amalgame en liqueur étherée.

Il dérive de la nitrosobenzine par l'action de l'acétate d'aniline :



L'oxydation de l'aniline par le permanganate de potasse donne de l'azobenzide. De même l'amidophénol avec le chlorure de chaux fournit du dichlorazobénol. La bromaniline en solution étherée, avec du sodium en excès, fournit aussi de l'azobenzide. Il se produit encore lorsqu'on fait réagir sur le nitrate de diazobenzol le ferrocyanure de potassium.

Enfin il se forme par la distillation sèche de l'azobenzoate de cuivre.

La formule brute de l'azobenzide est  $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{Az}^2$  ou  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{Az}^2$ .

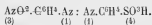
Il fond à 65 degrés, et se présente sous la forme de grandes lames orangées; d'ailleurs la forme des cristaux change avec le dissolvant; il cristallise avec la benzine et forme avec elle une véritable combinaison  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{Az}^2, \text{C}^6\text{H}^6$ , fusible à 38 degrés et se décomposant à l'air.

L'acide sulfurique donne un acide sulfoconjugué. Pour l'obtenir, on dissout peu à peu 1 partie d'azobenzide dans 5 parties d'acide sulfurique fumant, à 10-14 pour 100 de  $\text{SO}^3$ , chauffé vers 130 degrés. La solution, versée dans le double de son volume d'eau, se prend en une bouillie formée de cristaux jaunes. Ceux-ci sont recueillis sur un filtre, et redissous dans l'eau tiède; la solution est filtrée après refroidissement, pour éliminer un peu d'acide benzidinesulfureux, puis évaporée à cristallisation. On obtient alors de grandes lames orangées, de la formule  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^3\text{H})$ , très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans les acides minéraux étendus. Il renferme le groupe  $\text{SO}^3\text{H}$  dans la position para vis-à-vis de l'azote. Le sel de potasse  $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^2\text{SO}^3\text{K} + 2\text{H}^2\text{O}$  cristallise en lames orangées peu solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool et l'éther. Le sel de baryte, anhydre, aiguilles jaune clair, est peu soluble dans l'eau bouillante. Le sel d'ammoniaque, tables rhombiques, est analogue au sel de potasse. Le sel d'argent, anhydre, cristallise en lamelles jaunes, très peu soluble dans l'eau et l'alcool. Les sels de plomb, de cuivre et de zinc cristallisent en lamelles jaunes peu solubles. Le rendement est de 90 pour 100 environ de celui indiqué par la théorie.

Le sel de potasse, fondu avec un excès de potasse, donne l'oxyazobenzol, identique avec le corps obtenu en combinant le diazobenzol au phénol, et que nous étudierons plus loin.

L'acide azobenzide-parasulfureux, avec l'acide nitrique de densité 1,44, donne deux acides mononitrés: l'acide  $\alpha$ , le moins soluble dans l'eau, cristal-

lise en lamelles jaunes; l'acide  $\beta$  renferme le groupe  $\text{AzO}^3$  dans la position méta vis-à-vis de l'azote d'un des noyaux, le groupe  $\text{SO}^3\text{H}$  étant para dans l'autre noyau :



Avec l'acide azotique de densité 1,45, on a un acide binitré renfermant les deux groupes  $\text{AzO}^3$  dans le noyau non sulfoconjugué.

Enfin avec l'acide de densité 1,50, il se forme un acide trinitré, dont les sels sont très explosifs.

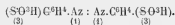
En chauffant 1 partie d'azobenzide avec 4 parties d'acide sulfurique à 20-30 pour 100 d'anhydride, vers 160 degrés, on obtient trois acides disulfoconjugués, que l'on sépare en utilisant la différence de solubilité des sels de baryte (Janowsky).

L'acide  $\alpha$ , le moins soluble, est dipara :



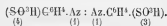
et s'obtient aussi en oxydant par le permanganate l'acide sulfanilique. Son chlorure fond à 222 degrés. Chauffé à 150 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide sulfanilique, de l'acide carbonique et des produits d'oxydation bruns. C'est l'acide parazophénylsulfureux (p. 29):

L'acide  $\beta$  paraît être diméta.



L'acide  $\gamma$ , le plus soluble, renferme les deux groupes sulfoconjugués dans le même noyau, en relation ortho et para vis-à-vis de l'azote.

D'après M. Rodatz, il ne se formerait que deux acides, l'acide  $\alpha$  de M. Janowsky et un acide  $\beta$  qui serait métopara :



Ce corps par l'acide chlorhydrique chaud donne un mélange d'acide sulfanilique (para) et d'acide métamidophénylsulfureux : en oxydant un pareil mélange d'acides amidés, les acides azoïques produits seraient formés de moitié d'acide métopara, et, pour le reste, parties à peu près égales d'acides dipara et diméta.

A la distillation sèche l'azobenzide donne de l'acide cyanhydrique, de l'aniline, de la benzine, du diphényle et du charbon.

Les agents oxydants le transforment en azoxybenzide. L'acide nitrique exerce en même temps son action propre et produit des dérivés nitrés de l'azobenzide ou de l'azoxybenzide; de même que l'azotoluide donne, suivant la température et la concentration de l'acide, du nitrazotoluide et du trinitrazoxytoluide. Si l'on emploie l'acide azotique fumant, suivant la température et la durée de l'ac-



tion, on obtient l'azobenzide mono ou binitré (Laurent et Gerhardt). — Le dérivé mononitré  $C^6H^5, Az^2, C^6H^4, AzO^2$  cristallise en petites aiguilles orange pâle, assez solubles dans l'alcool, fusibles, et fournit, d'après Zinin, une base cristalline par l'action de l'hydrogène sulfuré. Le dérivé binitré  $AzO^2, C^6H^4, Az^2, C^6H^4, AzO^2$  est à peine soluble dans l'alcool et l'éther froids : il se dissout un peu plus dans ces liquides chauds, et cristallise en petites aiguilles orange, qui fondent par la chaleur en donnant un liquide rouge. Si on le traite par le sulfhydrate d'ammoniaque alcoolique, qu'on distille l'alcool, qu'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique étendu et qu'on filtre bouillant, le liquide clair, additionné d'ammoniaque, laisse déposer la *diphénine* qu'on fait cristalliser dans l'éther. La diphénine était considérée autrefois comme le diamidoazobenzol, mais M<sup>re</sup> J. Lermontoff a montré qu'elle n'est autre que le diamidohydrazobenzol (p. 38) :



La poudre de zinc avec la potasse, et le protochloruré d'étain, engendrent de l'hydrazobenzol.

Le protochlorure d'antimoine donne une masse noire amorphe, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool avec une coloration rouge sale.

Le chlore le transforme, si on pousse son action jusqu'au bout, en perchlorobenzine et azote.

L'action du brome est plus complexe.

Werigo en a obtenu de la dibromobenzidine.

Reprenant cette question, il a décrit comme produit de cette action le *dibromoozobenzide* fusible à 205 degrés, soluble dans la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme; ce corps donne par le sulfhydrate d'ammoniaque le dibromohydrazobenzide, qui fond à 130 degrés en devenant rouge; avec l'acide nitrique, il a obtenu l'*azoxydibromotrinitrobenzide*  $C^{12}H^5Br^2(AzO^2)^3Az^2O$ , fusible à 174 degrés, peu soluble dans l'alcool; l'acide sulfurique fumant le transforme en un acide sulfoconjugué  $C^{12}H^7Br^2(SO^3H)Az^2 + 3H^2O$ , dont on connaît le sel de potasse et d'argent. Werigo a isolé dans la même réaction le *tétrabromoazobenzide*, fusible à 320 degrés, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Le brome, mélangé avec la solution d'azobenzide dans le sulfure de carbone additionné d'un peu de benzine, fournit un corps  $C^{12}H^{14}Br^3Az^2$  qui par l'acide sulfurique, l'oxyde ou le nitrate d'argent, le bioxyde de baryum, etc., perd HBr et Br<sup>2</sup> et régénère l'azobenzide.

En solution dans le chloroforme l'azobenzide fixe 3 Br<sup>2</sup> qu'il abandonne assez facilement.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique se fixent de même sur l'azobenzide dissous dans le sulfure de carbone, en donnant le corps  $2 C^{12}H^{10}Az^2 + 3HCl$  et  $2 C^{12}H^{10}Az^2 + 3HBr$ , qui perdent facilement l'acide combiné.

Mais si à ce dernier corps dissous dans le chloroforme, on ajoute du brome, on obtient un composé  $C^{12}H^{14}Br^3Az^2$  identique (ou isomérique) à celui dont nous avons parlé plus haut.

L'azobenzide chauffé à 115 degrés pendant quelque minutes avec 4 par-

ties d'acide chlorhydrique (saturé à 8 degrés), fournit de la benzidine et une matière colorante bleue soluble en partie dans l'alcool.

Le toluène, donnant naissance à trois dérivés mononitrés, il en résulte trois séries de dérivés azoïques; leur formule est :



L'*azoorthotoluide* n'a été que mentionné par M. Pétrieu comme produit secondaire dans l'oxydation de son dérivé hydrazoïque. Il forme deux dérivés mononitrés  $C^{14}H^{13}(AzO^2)Az^2$  fusibles à 67 et 63 degrés et un dérivé trinitré qui fond à 185 degrés.

L'*azoparatoluide* a été décrit presque en même temps par Werigo et par Jaworsky. Pour le préparer, on dissout une partie de paranitrotoluène solide dans 10 parties d'alcool et on ajoute peu à peu 22 parties d'amalgame de sodium à 4 pour 100, en refroidissant modérément et saturant de temps en temps par l'acide acétique. A la fin de la réaction le liquide se prend en masse cristalline, qu'on lave à l'alcool faible et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

L'azoparatoluide fond à 137 degrés; il cristallise en aiguilles orangées et brillantes. Il est insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis; l'alcool et surtout l'éther le dissolvent facilement. Le brome engendre un produit cristallisé de la formule  $C^{14}H^{14}Az^2Br^2$ . Si l'on opère avec le produit brut en présence d'alcool ou d'éther, on obtient un précipité qui a pour formule  $C^{14}H^{20}Br^4Az^2$  et qui, traité par le nitrate d'argent, donne une substance  $C^{14}H^{18}Br^2Az^2(HAzO^3)^2$ , ou, par la soude, une base  $C^{14}H^{18}Br^2Az^2$  fusible à 57°,5, peu soluble dans l'eau.

Dans les mêmes conditions, le chlore produit un dérivé ayant pour formule  $C^{14}H^{20}Cl^4Az^2$ .

Kékulé émet des doutes sur l'existence de ces corps, et les envisage comme des toluidines bromées dérivant de la toluidine qui subsiste dans le produit brut de la réaction.

L'acide nitrique fumant engendre un dérivé nitré fusible à 190°,5 et peu soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique dissout l'azotoluide; avec l'acide fumant on obtient l'azotoluide sulfoconjugué, dont les sels de soude et d'ammoniaque sont décrits; l'acide se dissout assez peu dans l'eau, mieux dans l'alcool et les acides étendus.

Les agents réducteurs produisent un dérivé hydrazoïque.

Petrieu, ayant ensuite repris l'étude de l'azoparatoluide, a trouvé des résultats tout différents; il annonce qu'on ne peut l'obtenir pur que par réoxydation de l'hydrazoparatoluide; son produit fond alors à 144-145 degrés et se sublime sans altération. Le même corps a été obtenu également par Barsilewsky en oxydant la paratoluidine solide, dissoute dans l'acide chlorhydrique, par le permanganate de potasse; la masse est traitée par l'éther; on distille celui-ci et on reprend le résidu noir par l'essence de pétrole; on obtient l'azoparatoluide fusible à 144 degrés. Il se fait en même temps, suivant M. Barsilewsky, un corps isomère, qui d'après l'analyse possède la formule brute  $C^7H^7Az$ ; il est

insoluble dans le pétrole, et se sépare de l'éther, du chloroforme ou de la benzine en cristaux rouges fusibles à 244 degrés. La potasse concentrée et bouillante ne l'altère pas; mais la poudre de zinc en présence de potasse le dissout; à l'air la coloration reparaît. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur bleue intense; l'acide chlorhydrique se combine avec lui; l'hydrogène sulfuré produit le dérivé hydrazoïque.

L'azoparatoluïde de Petriew, chauffé avec l'acide azotique de densité 1,4, donne un dérivé mononitré  $C^{14}H^{13}(AzO^2)Az^2$  fusible à 76 degrés et un dérivé dinitré  $C^{14}H^{12}(AzO^2)^2Az^2$ , fusible à 110 degrés et beaucoup moins soluble dans l'alcool que le précédent. Si on emploie l'acide fumant de densité 1,54, on obtient le *trinitroazoxyparatoluïde*,  $C^{14}H^{11}(AzO^2)^3Az^2O$ , fusible à 201 degrés, isomérique avec celui obtenu par l'azoorthotoluïde.

Le brome le transforme en dérivé monobromé  $C^{14}H^{13}BrAz^2$  fusible à 136 degrés, cristallisé en aiguilles groupées concentriquement, peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la benzine et le chloroforme, et sublimables sans décomposition.

On connaît encore :

L'*azométatoluïde*  $C^{14}H^{14}Az^2$ , fusible à 54 degrés (Barsilewsky);

L'*azoxylène*  $C^{16}H^{18}Az^2$ , aiguilles rouges fondant à 120 degrés, volatiles sans décomposition (Werigo);

L'*azocumène*, corps rouge cristallisé (Werigo);

L'*azocymène*  $C^{20}H^{26}Az^2$ , tables rouge-cerise, fondant à 86 degrés; il donne avec le brome un produit d'addition cristallisé (Werigo);

L'*azoparachlorobenzide*  $C^{12}H^8Cl^2Az^2$ , dérivé de la parachloronitrobenzine; ce corps fond à 83 degrés, il est peu soluble dans l'alcool froid, et se dépose de sa solution dans l'alcool bouillant en longues aiguilles orangées à reflet métallique (Heumann);

L'*azoparabromobenzide*, identique à celui qui se produit dans l'action du brome sur l'azobenzide (Werigo);

L'*azométabromobenzide*  $C^{12}H^8Br^2Az^2$ , aiguilles fines, fusibles à 125°,5, peu solubles dans l'alcool chaud, se dissolvant facilement dans le sulfure de carbone, la benzine, la nitrobenzine et l'éther.

L'*azométiiodobenzide* cristallise en aiguilles fusibles à 150 degrés.

L'*azoparaïodobenzide* forme des écailles rougeâtres qui fondent à 237 degrés.

L'alcool *azobenzylrique* a été préparé par Hepp, en traitant l'aldéhyde nitrobenzoïque par l'amalgame de sodium; cet auteur décrit aussi :

L'*azophénéthol*, obtenu par le nitrophénéthol et la potasse alcoolique ( $C^8H^5O.C^6H^4$ ) $^2Az^2$ , lamelles oranges fusibles à 157 degrés, solubles dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine.

Le *parazophénol* ( $C^6H^4OH$ ) $^2Az^2$  a été isolé par Jäger, en évaporant une solution de nitrophénol dans la potasse caustique et chauffant le résidu à 180 degrés; quand l'écume s'est affaissée et que la masse est d'un beau brun violacé, on reprend par l'eau, on traite la solution bouillante par l'acide chlorhydrique, et par le refroidissement il se dépose des cristaux d'azophénol, fusibles à 214 degrés en se décomposant, très solubles dans l'alcool et les

alcalis, peu solubles dans l'eau bouillante et l'éther, presque insolubles dans la benzine. Le rendement est d'environ 30 pour 100.

Weselsky et Bénédict ont préparé aussi ce corps en faisant réagir le para-diazophénol sur le phénate de potasse, et ont trouvé pour son point de fusion 204 degrés. Il a pour formule  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$  et devient anhydre à 100 degrés. Les sels sont orangés et solubles dans l'eau et l'alcool; le sel de baryte  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{BAz}^2\text{O}^2 + 4\text{Aq.}$  perd son eau à 100 degrés. Le parazophénol dissous dans 60 parties d'éther et traité par un excès de brome, donne un dérivé tétrabromé, soluble dans la benzine et cristallisé en aiguilles dorées.

L'*orthoazophénol*, s'obtient en fondant à la potasse l'orthonitrophénol. Il fond à 171 degrés, est insoluble dans l'eau, soluble dans 300 parties d'alcool froid, et se dissout abondamment dans l'alcool bouillant et l'éther; le brome donne un dérivé tétrabromé. Ses sels ressemblent à leurs isomères; celui de baryte forme des aiguilles rouges, qui brunissent à 100 degrés en devenant anhydres.

Le *métazophénol* n'a pu encore être obtenu par cette voie.

M. Buckney a préparé l'*azotoluidine*  $\text{C}^{28}\text{H}^{16}\text{Az}^4$ , ou  $\text{C}^{44}\text{H}^{16}\text{Az}^4$ , soit



fusible à 159 degrés, en partant de l'orthonitroparatoluidine.

L'acide *métazobenzoïque*  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$  constitue un précipité jaune clair, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'ammoniaque. Les azobenzoates décrits sont: celui de baryte  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^4\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$  à 100 degrés et  $\text{H}^2\text{O}$  à 140 degrés, presque insoluble dans l'eau; ceux d'ammoniaque, de chaux et d'argent. Son éther éthylique se prépare en réduisant le métanitrobenzoate d'éthyle par l'amalgame; il cristallise en aiguilles jaune d'or; il fond à 99 degrés et est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; l'ammoniaque le transforme en métazobenzamide  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$ , cristallisée en lamelles et identique au produit de réduction de la nitrobenzamide.

L'acide orthonitrobenzoïque traité en solution ammoniacale par la poudre de zinc, à l'ébullition, fournit un acide *orthoazobenzoïque*, qui fond à 237 degrés en se décomposant; il est insoluble dans l'eau, l'éther et la benzine; son sel de baryte cristallise avec 9 molécules d'eau, ou en prismes à 7 molécules seulement. Son éther fond à 138 degrés.

L'acide parazobenzoïque, *azodracyle*,  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^4$ , poudre amorphe rougeâtre, est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; séché à 140 degrés, il renferme encore  $1/2\text{H}^2\text{O}$ . Il fond à 240 degrés. Les sels décrits sont: celui d'ammoniaque  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^4(\text{AzH}^4) + 1/2\text{H}^2\text{O}$ ; celui de baryte,  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^4\text{Ba}$ , anhydre et insoluble dans l'eau; celui de chaux,  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^4\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$ , insoluble; celui d'argent,  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^4\text{Ag}^2$ , insoluble. Son éther a été obtenu en réduisant l'éther nitrodracyle; il fond à 88 degrés.

Les acides *azoanisique*, *azotoluique* et *azocuminique* (Strecker);

L'acide *bromazobenzoïque*  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{BrAz}^2\text{O}^4 + 1/2\text{H}^2\text{O}$ , poudre jaune insoluble (Hübner), dérivé de l'acide orthonitrométabromobenzoïque (1, 3, 6);

L'acide *chlorazobenzéique*, dérivé de l'acide orthonitrométhylchlorobenzéique (1, 3, 6); il fond à 180 degrés et est insoluble dans l'eau; ses sels alcalins sont solubles.

L'acide *iodométazobenzéique* s'obtient en petite quantité, en faisant agir l'iode et l'oxyde de mercure sur la solution alcoolique d'acide métamidobenzéique; il forme une poudre rouge, soluble en bleu dans l'acide chlorhydrique concentré et en brun dans les alcalis.

L'acide *mononitrométazobenzéique*  $C^{14}H^9(AzO^2)Az^2O^4$ , obtenu par nitration de l'acide azobenzéique, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool étheré. L'acide *dinitrazobenzéique* se forme de même et se dissout un peu dans l'eau bouillante et l'alcool; ses sels alcalins sont cristallisés, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'*azoxindol*  $C^8H^6Az^2O + 1/2H^2O$ , cristaux cubiques blancs, se sublimant vers 290 degrés, très peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, se combinant à l'acide chlorhydrique, formant un dérivé barytique insoluble; et l'*azodioxindol*  $C^8H^6Az^2O^2$ , aiguilles blanches brillantes, fusibles à 300 degrés et sublimées dès 260 degrés, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool surtout chaud, solubles dans l'acide sulfurique, sans se colorer; son dérivé diargentique est blanc, insoluble. Ces deux corps s'obtiennent, le premier en réduisant le nitrosodioxindol, par l'amalgame de sodium, et l'azodioxindol avec le nitrosodioxindol réduit par 6 parties de sulfate de fer, un excès de potasse et de l'eau; on les précipite ensuite par l'acide chlorhydrique.

L'acide *métazophénylsulfureux* a été décrit par MM. Mahrenholtz et Gilbert; pour l'obtenir on dissout le méthanitrophénylsulfite de potasse dans 6 parties d'eau, on ajoute de la potasse et de la poudre de zinc, et on chauffe au bain-marie en remuant, jusqu'à ce que l'hydrogène se soit dégagé; on filtre, on traite le liquide par un courant d'acide carbonique et on concentre au bain-marie. On purifie le sel de potasse qui s'est déposé, par cristallisation dans l'alcool.

Cette réduction ne s'accomplit régulièrement que dans des limites de température et de concentration assez restreintes. Si la réaction était assez vive pour porter le liquide à l'ébullition, il faudrait ajouter de l'eau froide. La liqueur est-elle trop étendue et l'hydrogène se dégage-t-il trop lentement, il est bon d'ajouter de la potasse.

Cet acide ne fournit que des sels neutres.

Le sel de potasse  $C^{12}H^8K^2Az^2S^2O^6$  est tantôt anhydre et cristallisé en aiguilles orange, très solubles, tantôt en aiguilles efflorescentes, très solubles dans l'eau et l'alcool chauds, contenant 2 à 4 molécules d'eau.

Le sel d'ammoniaque  $C^{12}H^8(AzH^4)^2Az^2S^2O^6 + 2Aq.$  forme de grandes tables rouge-brun, qui perdent leur eau de cristallisation à 150 degrés et se décomposent à une température plus élevée.

Le sel de soude  $C^{12}H^8Na^2Az^2S^2O^6 + 3 1/2 Aq.$ , cristaux jaunes, très solubles, perdant leur eau à 150 degrés en devenant orange.

Le sel de baryte  $C^{12}H^8BaAz^2S^2O^6 + Aq.$  est peu soluble dans l'eau chaude.

Le sel de chaux renferme 4 molécules d'eau, qu'il perd à 180 degrés; il est très soluble dans l'eau.

L'acide libre  $C^{13}H^{10}Az^2S^2O^6$  ou  $(SO^3H)C^6H^4.Az.Az.C^6H^4(SO^3H)$  cristallise dans l'air sec; il est très déliquescent, de couleur jaune-brun, et très soluble dans l'alcool et l'éther.

Son chlorure  $C^{12}H^8Az^2S^2O^4Cl^2$  s'obtient en chauffant le sel de potasse sec avec du perchlorure de phosphore dans une capsule de porcelaine. La masse cristalline est lavée à l'eau, séchée, dissoute dans l'éther et abandonnée à l'évaporation: il reste alors des aiguilles rouge-rubis, fondant à 166 degrés. Cette solution étherée se décolore par le protochlorure d'étain, et l'eau précipite de ce liquide un corps caséux contenant beaucoup d'étain.

Le chlorure se dissout dans l'alcool; cette solution concentrée abandonne par le refroidissement des aiguilles jaune d'or, fusibles à 100 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. C'est le métazophénylsulfite d'éthyle.

L'amide métazophénylsulfureux fond à 295 degrés; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool même bouillants.

Son dérivé tétrabromé s'obtient avec l'acide dibromométamidophénylsulfureux  $C^6H^2AzH^2BrBr(SO^3H)$  et renferme  $C^{12}H^6Br^4Az^2S^2O^6 + 1\frac{1}{2}Aq.$  qu'il perd vers 140 degrés.

Le sel de potasse est peu soluble dans l'eau froide et cristallise en lamelles, avec 3 Aq. qui se dégagent à 150 degrés.

Le sel de baryte est insoluble et contient 1 molécule d'eau de cristallisation. Les sels de chaux et de plomb sont insolubles; le chlorure fond à 232 degrés; l'amide est peu soluble dans l'alcool et se décompose avant de fondre. On connaît aussi le dérivé hexabromé diorthopara.

L'acide *parazophénylsulfureux* a été décrit à propos de l'azobenzide (p. 23). Son dérivé tétrabromé se prépare en oxydant l'acide diorthobromo-amido-phénylparasulfureux (sulfanilique dibromé) en liqueur étendue et neutre (sel de potasse), par une solution à 5 pour 100 de permanganate, ajoutée peu à peu et en chauffant à 50 degrés; il faut environ 4 fois la quantité d'oxydant nécessaire, et le rendement est d'environ 30 pour 100.

L'acide cristallise en lamelles rouges, très solubles dans l'eau et l'alcool; il renferme  $C^{12}H^6Br^4Az^2S^2O^6, 2Aq.$ , qu'il perd à 140 degrés.

Le sel de potasse, lamelles rouges, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, un peu solubles dans l'alcool bouillant, perd 2 Aq. à 150 degrés. Sel de baryte, + 3 Aq. insoluble; sel de chaux, + 4 Aq.; anhydride à 150 degrés, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud. Le chlorure fond à 258-262 degrés.

M. Reiche a préparé deux acides azophényldisulfureux, dérivés de l'acide métaphénylénedisulfureux, qui fournit deux dérivés nitrés, ayant le groupe  $AzO^3$  dans la position para vis-à-vis d'un groupe  $SO^3H$ , ou dans la position méta par rapport aux deux positions méta occupées.

La réduction a été effectuée par la poudre de zinc en présence de potasse.

L'acide  $\alpha$ -azophényldisulfureux ne donne que des sels saturés à 4 atomes de métal monovalent.

Le sel de potasse contient  $3H^2O$ , qu'il perd à 200 degrés. Il est insoluble dans

l'alcool. Le sel de baryte  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Ba}^2\text{Az}^2\text{S}^4\text{O}^{12}$ ,  $5\text{H}^2\text{O}$  devient anhydre à 220 degrés.

L'acide  $\beta$ -azophényldisulfureux ressemble beaucoup à son isomère : le sel de potasse forme des croûtes rougeâtres, qui au microscope apparaissent comme une agglomération de pyramides assez régulières ; à 220 degrés il perd 3 Aq. ; il est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Le sel de baryte cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, perdant 4 Aq. à 220 degrés. Le sel de plomb paraît cristallin et se décompose à 200 degrés ; il est assez soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Le chlorure correspondant  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Az}^2\text{S}^4\text{O}^8\text{Cl}^4$  cristallise de l'éther en petites aiguilles et fond à 58 degrés ; on le prépare en chauffant le sel de potasse avec le perchlorure de phosphore ; chauffé avec de l'ammoniaque, il donne l'amide fusible à 222 degrés.

L'acide orthoazocrésylparasulfureux a été obtenu par Neale au moyen de l'acide orthonitrocrésylparasulfureux et de la poudre de zinc, en présence de la potasse : il cristallise en prismes rosés renfermant  $7\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  qu'il perd vers 160 degrés ; il se charbonne à 180 degrés. Le sel de potasse se dissout dans 40 parties d'eau à 18 degrés, et cristallise avec  $2\frac{1}{2}\text{Aq.}$  ; le sel de baryte  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{BaAz}^2\text{S}^2\text{O}^6$ , 4 Aq. se dissout dans 900 parties d'eau ; le sel de chaux est un peu soluble dans l'eau et contient 5 Aq. Le chlorure fond à 240 degrés et l'amide à environ 300 degrés.

L'acide parazocrésylorthosulfureux ressemble à son isomère. Le sel de potasse renferme 3 Aq., le sel de baryte  $\text{H}^2\text{O}$ , le sel de chaux  $3\text{H}^2\text{O}$  ; le chlorure fond à 194 degrés et l'amide à 270 degrés.

L'azonaphtaline  $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{Az}^2$  est fusible à 280 degrés, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans le chloroforme, plus soluble dans le sulfure de carbone et cristallise en longues aiguilles brillantes, jaune-citron (Dør).

Il nous reste à parler d'un corps qui paraît appartenir à la même série, l'azophénylène. Raseneck l'a obtenu le premier en distillant l'azobenzoate de chaux avec un excès de chaux vive :



Les trois acides azobenzoïques donnent le même produit.

Claus l'a préparé et a repris son étude. Il fournit avec l'acide nitrique un dérivé mono et un bi-nitré ; en solution alcoolique, il peut fixer 1 molécule de brome, 1 d'acide chlorhydrique, bromhydrique, ou iodhydrique ; ces combinaisons sont décomposées par l'eau. Le chlorhydrate forme des sels doubles avec les chlorures d'or, de mercure, de platine ; on ne connaît pas le nitrate d'azophénylène, mais on connaît les sels doubles qu'il donne avec les nitrates d'argent et de mercure, et dont la formule est :



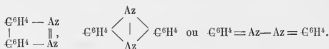
et



Avec le sulfhydrate d'ammoniaque on obtient de l'hydrazophénylène  $C^{12}H^{10}Az^2$ . Claus n'a pu isoler l'azophénylène ni en faisant passer l'azobenzide dans un tube chauffé au rouge, ni par réduction du dinitrodiphényle, ni par oxydation de la benzidine.

La constitution de ce corps est encore inconnue.

Les formules possibles sont :

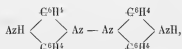


La première devrait dériver de la benzidine; nous avons vu qu'on ne peut en obtenir par ce corps.

La troisième assimilerait le composé bromé par addition au dibromoazobenzide; l'identité, il est vrai, n'a pas été constatée, mais le dérivé bromé et en général les dérivés substitués de l'azobenzide sont trop stables pour être rapprochés des dérivés par addition de l'azophénylène, décomposables par l'eau seule.

Il ne nous reste donc à admettre que la seconde formule.

L'hydrazophénylène traité par les acides se dissout en produisant un corps de la formule  $C^{24}H^{18}Az^4$  qui paraît être constitué ainsi :



et qui est salifiable.

Enfin l'hydrazophénylène, dissous dans l'alcool, donne avec le brome un corps  $C^{24}H^{20}Br^2Az^4$ .

### Dérivés par addition des corps azoïques

Les corps azoïques fournissent, outre les dérivés bromés décrits plus haut, deux classes principales de dérivés par addition : si les deux atomicités vacantes du groupe  $Az^2$  sont occupées par l'oxygène, on a les corps oxyazoïques; si au contraire, ils fixent de l'hydrogène, ils donnent les corps hydrazoïques. Nous étudierons successivement ces deux séries.

Les corps oxyazoïques prennent naissance :

1° Par une réduction ménagée des dérivés nitrés ;

2° Par oxydation des corps azoïques correspondants (ou des dérivés hydrazoïques).

Il y a, dans ce cas, simple fixation d'oxygène.

L'azobenzide en solution acétique, chauffé à 150-200 degrés en tube scellé avec de l'acide chromique, fournit de l'azoxybenzide (Petriew).

L'acide hypochloreux, en réagissant sur l'hydrazotoluide, donne une base



$\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{Az}^2$ , un produit d'addition peu étudié et de formule  $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{Cl}^2\text{O}$ , et de l'azoxytoluide (Petriew).

L'acide nitrique en réagissant sur l'azobenzide engendre des nitroazoxybenzides.

3° La diphenylsulfo-urée ajoutée par petites portions à l'acide azotique fumant donne le tétranitroazoxybenzide  $\text{C}^{12}\text{H}^6(\text{AzO}^2)^4\text{Az}^2\text{O}$ , peu soluble dans l'alcool (Flaischer).

4° L'oxydation de l'aniline par le permanganate de potasse (Glaser) produit, outre l'azobenzide, de l'azoxybenzide.

Le premier procédé est le plus employé pour préparer ces corps.

Comme agents réducteurs, on peut se servir de la potasse alcoolique, de l'amalgame de sodium, de la poudre de zinc, ou du sodium en liqueur étherée.

Le type de cette série, l'*azoxybenzide*, a été obtenu en 1845, par Zinin, en traitant la nitrobenzine par la potasse alcoolique. Voici son procédé tel qu'on l'emploie encore aujourd'hui :

On dissout 1 partie de nitrobenzine dans 10 volumes d'alcool fort, on ajoute 1 partie de potasse caustique sèche. Le mélange s'échauffe violemment jusqu'à l'ébullition. On laisse bouillir, et on distille jusqu'à ce qu'il se forme deux couches dans l'alambic. La couche supérieure lavée à l'eau se prend en masse; on exprime les cristaux et on fait recristalliser dans l'alcool ou l'éther. On peut les décolorer par le noir animal, ou mieux au moyen de quelques bulles de chlore dans la solution alcoolique.

Si on veut employer l'amalgame de sodium, on l'ajoute peu à peu à la solution alcoolique de nitrobenzine, en ayant soin d'entretenir la réaction de la liqueur faiblement acide au moyen d'acide acétique. Ensuite on distille l'alcool et on chasse l'excès de nitrobenzine en la distillant dans la vapeur d'eau. L'huile qui reste se solidifie bientôt; on fait cristalliser la masse dans l'alcool. M. Alexeyeff fait remarquer que le liquide distillé contient toujours des traces d'aniline. Si l'on continue l'action de l'amalgame, on obtient de l'azobenzide.

L'azoxybenzide cristallise en aiguilles brillantes, d'un jaune pâle; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 36 degrés; chauffé vers 150 degrés, il se décompose avec une légère explosion en donnant d'abord de l'aniline, puis de l'azobenzide et un résidu charbonneux. Il reste inaltéré en présence de la potasse, de l'ammoniaque, du chlore, des acides sulfurique et chlorhydrique étendus; l'acide sulfurique concentré le dissout, et, si l'on ajoute de l'eau, il se précipite de l'azoxybenzide régénéré, tandis qu'il reste en solution un acide sulfoconjugué. L'acide sulfurique fumant le transforme en oxyazobenzol (p. 54). Le brome le transforme en une matière jaunâtre très fusible, cristallisant par le refroidissement, et très peu soluble dans l'alcool; l'analyse a donné :

C.....	51,95	} Calcul de la formule $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{BrAz}^2\text{O}$ .	Trouvé : {	31,9
H.....	3,25			2,7
Br.....	28,88			31,0
Az.....	10,11			
O.....	5,78			

sans doute du bromoazoxybenzide mélangé d'une petite quantité de dérivé dibromé (Laurent et Gerhardt).

Les agents réducteurs le transforment en azobenzide, puis en hydrazobenzol ou en son isomère, la benzidine.

L'acide nitrique ordinaire, même à l'ébullition, ne l'attaque pas, mais l'acide fumant réagit et donne des azoxybenzides nitrés. Si l'on emploie l'acide de 1,54 de densité, et qu'on fasse bouillir jusqu'à décoloration, on obtient de la dinitrobenzine fusible à 85 degrés et du trinitroazoxybenzide, préparé déjà par Schmidt en traitant l'azoxybenzide par un mélange d'acides sulfurique et nitrique; ce corps est peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide nitrique bouillant et la benzine; il fond à 152 degrés et cristallise en petites aiguilles: si on l'oxyde par l'acide chromique, on obtient des aiguilles fusibles à 120 degrés, solubles dans l'acide nitrique, la benzine et le chloroforme, et formées de dioxitrinitroazobenzide (Pétriew).

Laurent et Gerhardt, et d'autre part Zinin ont décrit le nitroazoxybenzide et le binitroazoxybenzide; on obtient le premier composé sous deux formes isomériques, de la manière suivante:

On verse 125 grammes d'acide nitrique de densité 1,45 sur 25 grammes d'azoxybenzide (il est prudent de ne pas opérer sur plus de 30 grammes à la fois de ce corps), celui-ci fond et surnage; on chauffe avec précaution; l'azoxybenzide se dissout; il faut aussitôt refroidir. Quand la réaction est terminée, on jette la bouillie dans un entonnoir garni d'amiante et on la lave à l'eau froide. On la traite alors en trois ou quatre fois par 100 grammes d'alcool. On décante; la plus grande partie du nitroazoxybenzide reste insoluble; et une autre partie se sépare de l'alcool sous la forme d'aiguilles très fines; quand il se forme des aiguilles brillantes, on filtre et on distille l'alcool; l'isonitroazoxybenzide se sépare de cette solution alcoolique sous la forme d'une huile qui se solidifie et qu'on fait recristalliser une ou deux fois dans l'alcool concentré. On a environ 18 grammes du premier et 6 grammes du second.

Le *nitroazoxybenzide* fond à 153 degrés, il est peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. La potasse alcoolique bouillante le transforme en une poudre rougeâtre se décomposant à chaud; ce corps répond à la formule  $C^{12}H^9Az^3O$ ; il est à peine soluble dans l'alcool et l'éther et cristallise facilement dans l'essence de térébenthine bouillante. Il se dissout à chaud dans l'acide nitrique fumant et s'en sépare à froid sans être altéré; en prolongeant cette action, la liqueur devient d'un beau bleu qui disparaît par addition d'eau. Si on le dissout dans 7 à 8 parties d'alcool saturé d'ammoniaque et qu'on sature d'hydrogène sulfuré à l'ébullition jusqu'à ce que le soufre n'augmente plus, il se fait deux bases. On filtre, on distille presque tout l'alcool, et l'on ajoute de l'eau. Il se précipite environ 20 pour 100 d'une base insoluble qui cristallise de l'alcool en lames jaunes et qui n'a pas été examinée. On sature alors par l'acide sulfurique, on lave la bouillie à l'alcool, sur un filtre, on comprime et on sèche la masse; on obtient environ 68 pour 100 de ce sulfate. Il se produit en même temps environ 10 pour 100 d'aniline.

La base soluble obtenue à l'état de sulfate, peut s'obtenir libre, en pulvérisant le sel, le mettant en suspension dans l'eau, chauffant et ajoutant de la

potasse jusqu'à réaction alcaline; il se sépare une huile, contenant beaucoup d'aniline, qu'on entraîne par la vapeur d'eau. On évapore et on reprend le résidu par de la benzine ou des pétroles bouillant vers 130 degrés. La base est très soluble dans l'eau, assez dans l'alcool, moins dans l'éther, ses solutions s'altèrent à l'air. On peut la sublimer facilement. L'analyse a donné C 66,86; H 7,27 et 7,80; Az 22,64: ces nombres ne correspondent à aucune formule. Le sulfate est anhydre et renferme 46,31 pour 100 d'acide. L'oxalate est presque insoluble dans l'alcool et anhydre; il renferme C 48,53; H 5,34; Az 13,00. Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool et l'éther; il est anhydre et volatil et renferme 38,64 pour 100 de chlore; le chloroplatinate est peu soluble et renferme 35,74 pour 100 de platine. Quoique les analyses n'aient pas fourni les chiffres correspondants, cette base est peut être un amidoazoxybenzide (voy. p. 47), bien que ces données ne ressemblent guère aux résultats publiés par M. Schmidt.



L'*isonitroazoxybenzide* obtenu comme il est dit plus haut, est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il cristallise en prismes rhomboïdaux ou en grandes tables jaunes, et fond à 49 degrés; à une température plus élevée, il se décompose avec une faible explosion.

La potasse alcoolique le transforme en un corps fusible à 85 degrés, cristallisant en aiguilles jaunâtres brillantes, ou en lamelles offrant des reflets métalliques; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; il se dissout dans les acides sans s'y combiner: à chaud, il se décompose et il passe à la distillation un corps de la formule  $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^2\text{O}^3$ .

L'*isonitroazoxybenzide* réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque de la même façon que son isomère, donne un corps de la formule  $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}$  qui cristallise dans l'alcool en aiguilles ou lamelles jaunes: il se dissout également dans l'éther et la benzine. Il est soluble dans les acides et l'eau le précipite. Il fond à 85 degrés et donne à la distillation un corps cristallisé; l'acide nitrique le transforme, probablement, en un dérivé nitré.

L'*azoxy-métabromobenzide* se prépare en chauffant longtemps dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 13 parties de métabromonitrobenzine, 50 parties d'alcool à 90 pour 100 et 8 parties de potasse caustique sèche. Il cristallise en prismes fusibles à 111°,5; il est soluble dans l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone, la benzine et la nitrobenzine chaude. L'acide sulfurique le dissout en se colorant en jaune: cette coloration passe au rouge par la chaleur (S. Gabriel).

L'*azoxy-métaiodobenzide* s'obtient en traitant 10 parties de métaïodonitrobenzine dans les mêmes conditions que le corps bromé; aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool bouillant.

L'*azoxyparaïodobenzide* a été préparé avec 10 parties de paraïodonitrobenzine, 16 parties de potasse et 100 parties d'alcool. Ce corps fond à 199 de-

grés; il est peu soluble dans l'alcool, même chaud, dans l'éther et dans l'acide acétique; il se dissout bien dans le sulfure de carbone et la benzine.

L'azoxyparatoluide n'a pas pu être isolé dans l'action de la potasse sur le nitroparatoluène; on l'obtient en petite quantité dans la préparation de l'azotoluide, mais on peut en augmenter considérablement le rendement en employant 6 parties d'alcool au lieu de 10; on le trouve dans l'alcool faible qui a servi à laver l'azoparatoluide, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool (Melms).

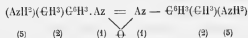
Il forme des aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 70 degrés, se décomposant par la chaleur en toluidine et en azoparatoluide; il est insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis, et très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'acide sulfurique concentré le dissout et l'altère à la longue; si on emploie l'acide fumant, l'eau précipite de cette solution une résine rouge.

L'acide azotique de densité 1,4 fournit avec cet azoxyparatoluide un dérivé mononitré  $\text{C}^{14}\text{H}^{13}(\text{AzO}^2)\text{Az}^2\text{O}$  fusible à 84 degrés et en même temps un dérivé binitré  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}(\text{AzO}^2)^2\text{Az}^2\text{O}$  fusible à 145 degrés; ils cristallisent en lamelles jaunes, et se séparent au moyen de l'alcool qui ne dissout que le premier. L'acide plus concentré donne le dérivé trinitré  $\text{C}^{14}\text{H}^{11}(\text{AzO}^2)^3\text{Az}^2\text{O}$  fusible à 201 degrés, et détonant au-dessus, presque insoluble dans l'alcool, soluble dans l'acide nitrique et la benzine.

Par l'action du brome on obtient deux produits, un monobromé  $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{BrAz}^2\text{O}$  cristallisant en petites tables d'un jaune clair, fondant à 74 degrés et très solubles dans l'alcool et l'éther, et un dérivé bibromé moins soluble dans l'alcool, cristallisé en aiguilles fusibles à 138 degrés.

M. Pétrieux a montré qu'à son azotoluide correspondait un azoxytoluide différent de celui de Melms; celui de Pétrieux fond à 59 degrés et cristallise en grandes lames rouges; il a été obtenu par l'amalgame de sodium sur le nitrotoluène.

L'orthonitroparatoluidine, fondant à 77°,5, donne par l'amalgame du sodium un *diamidoazoxytoluide*



fusible à 148 degrés.

M. Jaworsky a préparé l'azoxynaphtalide  $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}$ , corps amorphe, décomposé par la chaleur, et soluble seulement dans le chloroforme.

L'acide azoxymétaphénylsulfureux est décrit par Brunemann, qui l'a obtenu en chauffant six heures au bain-marie l'acide méthanitrophénylsulfureux avec la potasse alcoolique, dans des ballons épais et sous une pression additionnelle de 40 centimètres de mercure. Le résidu est dissous dans l'eau, saturé d'acide carbonique et concentré au bain-marie. Il se dépose des cristaux que l'on exprime et que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Le sel de potasse ainsi obtenu a pour formule  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{K}^2\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^7 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; il forme des aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'acide libre cristallise en aiguilles microscopiques, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fondant vers 125 degrés et se décomposant ensuite. Le brome et l'acide azoteux ne l'attaquent pas. Il ne forme avec les bases qu'une série de sels, des sels neutres à deux atomes de métaux monovalents :

Sel ammoniacal,  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^4\text{S}^2\text{O}^7 + 2\text{Aq.}$ , prismes très solubles, perdant l'eau de cristallisation à 170 degrés ;

Sel de baryte,  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^2\text{BaS}^2\text{O}^7 + \text{Aq.}$ , prismes oranges solubles dans 100 parties d'eau à 20 degrés, insolubles dans l'alcool, anhydres à 150 degrés ;

Sel de calcium, aiguilles jaunes, renfermant  $3\frac{1}{2}$  Aq. qui se dégagent à 150 degrés, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ;

Sel de plomb, cristallisant en aiguilles jaunes microscopiques avec une molécule d'eau qui se sépare à 150 degrés ; soluble dans 40 parties d'eau à 20 degrés, peu soluble dans l'alcool.

Le chlorure  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$  fond à 138 degrés ; il est soluble dans la benzine, le toluène et l'éther, et cristallise en prismes oranges. Chauffé avec l'eau à 140 degrés, il régénère l'acide azoxyphénylsulfureux avec un peu d'acide hydrazophénylsulfureux. Traité par l'ammoniaque, il donne l'amide fusible à 273 degrés, peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool.

L'acide *azoxybenzoïque* s'obtient, d'après P. Griess, en projetant des fragments de potasse caustique dans une solution alcoolique bouillante d'acide métanitrobenzoïque ; le sel de potasse du nouvel acide se dépose. On le redissout dans l'eau et on précipite par l'acide acétique. L'acide obtenu est transformé en sel ammoniacal, qu'on décolore au moyen de noir animal, et qu'on décompose ensuite par un acide. Le rendement est d'environ 60 pour 100.

L'acide métazoxybenzoïque  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^5$  se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther. Les sels de potasse et d'ammoniaque sont très solubles dans l'eau ; ceux d'argent, de baryte, de cuivre et de plomb sont insolubles.

L'acide orthoazoxybenzoïque ressemble beaucoup à son isomère et se décompose en fondant ; son sel de baryte  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^5\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$  cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau froide.

Lorsqu'on ajoute de l'amalgame de sodium à 5 pour 100, à l'acide  $\beta$ -dinitrobenzoïque (1, 3, 5, fusible à 204 degrés) dissous dans un excès de soude, la liqueur s'échauffe et devient noire. L'acide chlorhydrique en précipite des flocons noirs, qui après dessiccation refusent de se dissoudre dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique ; c'est l'acide biazoxybenzoïque  $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^5$ , détonant par la chaleur, ainsi que ses sels. Ni l'amalgame de sodium à chaud, ni le sulfhydrate d'ammoniaque n'agissent sur lui ; l'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en acide diamidobenzoïque (Victor Meyer et Michler).

L'acide  $\delta$ -binitrobenzoïque isomérique (1, 2, 4), fusible à 181 degrés, donne dans les mêmes conditions un acide biazoxybenzoïque isomère (Michler).

Les corps hydrazoïques se forment par la réduction des corps azoïques et oxyazoïques.

Leurs caractères principaux sont :

1° De régénérer les corps azoïques sous l'influence des oxydants (acide azoteux, perchlorure de fer, etc.);

2° De se transformer sous l'influence des acides en isomères de constitution également symétrique réunis par le carbone, au lieu de se tenir par l'azote.

La benzidine a par exemple, pour carbure fondamental non plus la benzine

$C^6H^6$ , mais le diphenyle  $\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$ . En effet, le dérivé diazoïque de ce corps, le tétrazodiphenyle, donne par ses transformations du diphenyle ou ses dérivés, comme nous l'avons vu plus haut. La benzidine est le paradiamidodiphenyle  $AzH^2.C^6H^4.C^6H^4.AzH^2$ .

La benzidine se forme encore à la place de l'hydrazobenzol, quand on traite l'azobenzide par l'acide chlorhydrique en tube scellé à 115 degrés; il se produit en même temps une matière colorante bleue (Zinin).

L'hydrazobenzol a été signalé par M. Hofmann en 1863, et préparé en réduisant l'azobenzide, ou l'azoxybenzide, en solution alcoolique et ammoniacale, par l'hydrogène sulfuré; le liquide devient incolore; on précipite par l'eau, on fait cristalliser dans l'alcool. M. Noble avait déjà montré en 1856 qu'en traitant l'azobenzide en solution alcoolique et ammoniacale par l'hydrogène sulfuré, il se formait un produit qu'il appelait benzidine et qui n'était autre que l'hydrazobenzol, régénérant l'azobenzide par l'acide azoteux; mais c'est M. Hofmann qui le premier a distingué ces deux isomères et a créé le nom d'hydrazobenzol pour le dérivé de l'azobenzide par fixation d'hydrogène.

On prépare ce corps, comme nous venons de le dire, en dissolvant l'azobenzide dans l'alcool ammoniacal, et saturant d'hydrogène sulfuré; quand le liquide est devenu incolore, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le dépôt dans l'alcool.

Glaser l'a obtenu, de même que l'azobenzide et l'azoxybenzide, en traitant l'aniline par le permanganate de potasse.

L'hydrazobenzol a pour formule  $C^{24}H^{12}Az^2$  ou  $C^{12}H^{12}Az^2$ . Il cristallise en tables bien définies, et fond à 131 degrés; son odeur est voisine de celle du camphre. Il est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

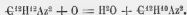
Distillé avec la potasse alcoolique, ou l'amalgame de sodium en présence de l'alcool, il régénère de l'aniline :



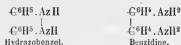
A la distillation sèche, il se transforme en azobenzide et aniline :



Les agents oxydants (chlore, brome, acide azoteux, chromate ou permanganate de potasse, etc.), le transforment en azobenzide :

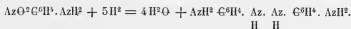


L'acide acétique n'agit pas sur lui et le dissout à peine. Les acides minéraux, même étendus, le transforment facilement en un corps isomère, la benzidine, qui se dissout dans la solution aqueuse de ces acides; et si on ajoute de l'acide sulfurique à la solution d'hydrazobenzol dans l'alcool, on obtient directement le sulfate de benzidine, insoluble dans ce dissolvant. La benzidine dérive de l'hydrazobenzol par une transposition de soudure; celle-ci au lieu de se faire par l'azote se fait par du carbone phénilyque :



Les groupes  $\text{AzH}^2$  sont dans la position para vis-à-vis de la soudure qui réunit les deux noyaux benzéniques. En même temps que la benzidine, on aurait la diphenylene ou orthoparadiamidodiphényle.

Haarhaus a obtenu un *métadiamidohydrazobenzol* en faisant agir l'amalgame de sodium sur la métanitriline :



On ajoute un peu d'amalgame de sodium à la métanitriline, dérivée de la binitrobenzine; on filtre à l'ébullition, pour séparer un léger dépôt brun peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide chlorhydrique et qui n'a pas été davantage étudié; on précipite la liqueur par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool.

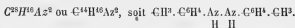
L'auteur a nommé ce produit *hydrazoaniline*; il est sans doute isomérique avec la diphenine de Laurent, fusible à 145 degrés (p. 24). Les deux amidogènes  $\text{AzH}^2$  sont évidemment dans la position méta vis-à-vis des azotes de fonction azoïque, puisqu'ils étaient dans la position méta dans la nitriline originaire.

L'hydrazoaniline cristallise en longues aiguilles de couleur jaune d'or, fusibles à 140 degrés et sublimables presque sans décomposition. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle a pour formule  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^4$ . C'est une base assez énergique qui donne avec les acides des sels cristallisés. Le sulfate  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^4 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4$  est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; le chlorhydrate  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^4 \cdot 2\text{HCl}$  s'obtient en paillettes brillantes qui ressemblent à l'or mussif; il est soluble dans l'eau à chaud et à froid; peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; l'azotate forme des aiguilles jaunes; ces trois sels s'obtiennent en ajoutant les acides correspondants à la solution alcoolique de l'hydrazoaniline. Le chlorhydrate produit avec le chlorure de platine un précipité couleur de chair; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, et a pour formule  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}^4$ .

L' $\alpha$ -nitriline, traitée de la même manière, ne donne qu'une résine noirâtre.

L'*hydrazotoluide* prend naissance dans l'action de l'amalgame de sodium ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'azotoluide (Werigo), mais il se réoxyde

très vite à l'air. M. Melms le prépare assez facilement en chauffant, en tube scellé, à 100 degrés, l'azotoluide ou mieux l'azoxytoluide, qui est plus soluble, avec du sulphydrate d'ammoniaque alcoolique. Par le refroidissement, il se dépose de grandes tables qu'un lavage à l'eau rend incolores; il a pour formule :



Il cristallise en grandes tables ou en aiguilles fusibles à 124 degrés; par distillation il régénère de la toluidine et de l'azotoluide. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; les acides le dédoublent en toluidine et azotoluide, l'acide sulfureux en solution alcoolique le transforme en toluidine homologue de la benzidine, que l'on précipite par l'ammoniaque, après avoir précipité par l'eau l'hydrazotoluide inattaqué.

La *tolidine*, dérivé du dicrésyle, a pour formule :



Elle forme des lamelles cristallines, incolores et inodores, fusibles à 103 degrés, jaunissant par la dessiccation; elle est soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool et l'éther; ses sels cristallisent: le sulfate en aiguilles, le picrate en aiguilles brillantes jaune-rouge, le chlorhydrate en tables; le chloroplatinate est insoluble.

Barsilewsky, en traitant par l'ammoniaque alcoolique et l'hydrogène sulfuré le corps rouge isomère de l'azotoluide et fusible à 244 degrés (voy. plus haut), a obtenu un hydrazoparatoluide, de la formule  $C^{44}H^{16}Az^2$ . Ce corps rougit facilement à l'air en se transformant en azotoluide; il est très soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble à froid et cristallise en lamelles blanches fusibles à 170 degrés.

Pétriew a préparé au moyen de son hydrazoparatoluide, dont il n'a pas publié les propriétés, une toluidine qui diffère de celle de Melms. Si, dans la solution alcoolique de cet hydrazotoluide, on fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré ou de l'acide sulfurique, il se forme un précipité qui est le sel de la paratoluidine. Celle-ci, à l'état de base, cristallise en lamelles argentées fusibles à 129 degrés, très solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu, l'alcool et l'éther. Le chloroplatinate est un précipité jaune cristallin. L'acide produit forme deux combinaisons: le sel neutre  $C^{44}H^{18}Az^2SO^4$  est insoluble dans l'eau bouillante; le sel acide  $C^{44}H^{18}Az^2(HSO^4)^2$  est insoluble dans ce dissolvant.

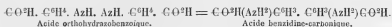
L'*hydrazotoluidine*, dérivée de l'orthoparadinitrotoluène, et homologue de l'hydrazoaniline, fond à 180 degrés (Buckney).

L'*hydrazoxylène* paraît avoir été obtenu par Werigo sous la forme de cristaux incolores, très solubles dans l'alcool et l'éther, se sublimant déjà pendant la distillation de l'éther



Le même mémoire renferme la mention de l'*hydrazocymène*, formant des cristaux incolores.

L'acide *orthohydrazobenzoïque* s'obtient en réduisant le corps oxyazoïque correspondant au moyen de l'amalgame de sodium; il cristallise de l'alcool bouillant en lamelles ou en prismes microscopiques. L'air et plus rapidement l'acide nitreux le transforment en acide orthoazobenzoïque. Il se combine aux bases, mais non aux acides : l'acide chlorhydrique bouillant le transforme en acide benzidine-orthodicarbonique (Griess).



L'acide *métahydrazobenzoïque* a été obtenu par Strecker, en réduisant l'acide nitrobenzoïque ou azobenzoïque; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; il se dissout dans les alcalis, et absorbe alors l'oxygène de l'air en se transformant en acide azobenzoïque. Son sel de baryte est peu soluble et anhydre. Les acides le dédoublent, en le transformant en acides amidobenzoïque et azobenzoïque :



L'ébullition avec l'acide chlorhydrique ordinaire le transforme en acide métabenzidine-dicarbonique  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$  isomérique, dont le sel de baryte, distillé avec un excès d'hydrate de baryte, donne la benzidine (Griess).

L'acide *hydrazodracyle*, isomère des acides précédents, a été obtenu par Billinger en traitant à l'ébullition l'azodracyle de soude par un excès de soude caustique et du sulfate ferreux : on filtre à l'abri de l'air et on précipite par un acide; on fait cristalliser dans l'alcool. Il cristallise en aiguilles insolubles dans l'eau et s'oxyde facilement en régénérant l'acide azodracyle. Les acides le scindent comme son isomère méta.

Ainsi les trois acides nitrobenzoïques ou amidobenzoïques engendrent trois acides azoïques et trois acides hydrazobenzoïques symétriques, et les carboxyles occupent respectivement dans le noyau benzénique la même place vis-à-vis de l'azote. Mais on ne connaît que deux acides benzidine-carboniques, car l'acide azodracyle ayant les places qui sont réciproquement para, occupées par l'azote et le carboxyle, la transformation ne peut s'accomplir, la soudure entre les deux phényles ne pouvant se faire à la place para, vis-à-vis de l'azote, occupée par le carboxyle  $\text{C}^6\text{H}^5$ .

L'acide *hydrazométaphénylsulfureux* est décrit par MM. Mahrenholz et Gilbert et par Brunnemann; il a été obtenu par la réduction de l'acide métazophénylsulfureux au moyen de l'amalgame de sodium ou du protochlorure d'étain. Il cristallise en prismes peu solubles dans l'eau chaude, encore moins solubles dans l'eau froide (8/10000) et à peu près insolubles dans l'alcool et l'éther. Il renferme 3 molécules d'eau, qu'il perd à 190 degrés. Avec l'acide azoteux, il donne une sorte de dérivé diazoïque  $\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^8, 2\text{H}^2\text{O}$ , qui, par l'eau bouillante, donne un acide phénolsulfureux.

Sel de potasse,  $C^{12}H^{10}K^2Az^2S^2O^6 + 1/2 \text{ Aq.}$ , prismes blancs assez solubles.

Sel de soude, gros prismes jaunes, très solubles dans l'eau, renfermant  $3 \frac{1}{2} \text{ Aq.}$  qui se dégagent à 160 degrés.

Sel de baryte,  $C^{12}H^{10}BaAz^2S^2O^6 + 4 \text{ Aq.}$ , cristaux tabulaires, solubles dans 100 parties d'eau à 25 degrés.

Le sel de chaux forme des prismes solubles dans 24 parties d'eau à 9 degrés, et contenant 4 Aq. qui se dégagent à 160 degrés.

Sel de plomb, cristaux rhombiques un peu rosés, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvant à chaud, renfermant 4 molécules d'eau qu'ils perdent à 190 degrés.

L'amide correspondante,  $C^{12}H^{14}Az^4S^2O^4$ , cristallise en prismes.

M. Jordan a publié la description des dérivés dibromé et tétrabromé de l'acide hydrazophénylsulfureux.

Les acides *hydrazophényldisulfureux* ont été décrits en même temps que les acides azophényldisulfureux  $\alpha$  et  $\beta$ , par M. Reiche.

Le sel de potasse  $\alpha$  cristallise en lamelles renfermant 2 Aq. Un sel acide est déliquescent et cristallise avec  $2 \frac{1}{2} \text{ Aq.}$  en houppes soyeuses rondes.

Le sel de baryte renferme  $7 \frac{1}{2} \text{ Aq.}$  qu'il perd à 220 degrés; il est assez soluble dans l'eau. Le sel de plomb forme des croûtes assez solubles, qui, vers 190 degrés, perdent 4 Aq. et se colorent déjà à 200 degrés.

Le sel de potasse  $\beta$  se présente sous la forme de prismes groupés en rosaces, et est assez soluble dans l'eau. Le sel de baryte cristallise en lamelles imbriquées assez solubles, perdant  $7 \frac{1}{2} \text{ Aq.}$  à 210 degrés. En saturant à moitié le sel de potasse, de manière à obtenir un sel acide, puis ajoutant de l'acide azoteux, il paraît se produire un dérivé diazoïque  $(SO^3K)C^6H^3\left\langle \begin{smallmatrix} SO^3 \\ Az^2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ .

L'acide *hydrazocrétylsulfureux* s'obtient, d'après Neale, en réduisant l'acide orthoazocrétylparasulfureux par le chlorure stanneux. Il se dissout dans 450 parties d'eau à 18 degrés, et se colore en rouge au contact de l'air en régénérant l'acide azoïque originel; l'eau oxygénée produit le même effet. Le sel de potasse est anhydre, le sel de baryte renferme 5 Aq. et celui de chaux  $3 \frac{1}{2} \text{ Aq.}$ ; le sel de plomb forme de petits cristaux durs, ressemblant à l'oxalate de chaux sous le microscope, très solubles et renfermant  $2 \frac{1}{2} H^2O$  qu'il perd à 180 degrés. L'auteur fait mention de l'acide *parahydrazocrétylorthosulfureux*.

### Corps azoïques dyssymétriques

Ce genre de corps se prépare, comme nous l'avons dit, en partant des dérivés diazoïques. Lorsqu'on traite un sel de diazobenzol par l'aniline ou un de ses sels, on obtient le diazoamidobenzol, lequel, en présence d'un excès d'aniline ou d'acétate d'aniline, plus lentement en présence d'un autre de ses sels, se transforme en amidoazobenzol.

Le diazoamidobenzol, traité par un phénate alcalin ou le sel d'un acide sulfoconjugué, abandonne de l'aniline et donne un dérivé azoïque.

Enfin un sel de diazobenzol, traité par un phénol, un acide ou une amine aromatique en présence d'un alcali, donne un dérivé azoïque.

Le premier corps qui ait été obtenu dans cette série, et décrit comme distinct des corps diazoamidés, est l'amidoazobenzol.

Tous les composés azoïques non symétriques sont des matières colorantes, et la plupart, à ce titre, s'emploient en teinture ou au moins ont été proposés pour cet emploi; mais à cause de l'insolubilité de la plupart de ces dérivés, on prépare de préférence leurs dérivés sulfoconjugués, soit en se servant d'un acide amidosulfureux pour obtenir le composé diazoïque, sur lequel on fait ensuite réagir un phénate alcalin, soit en traitant la combinaison diazoïque par un sel d'un phénol ou d'une amine sulfoconjuguée, ou enfin en sulfoconjuguant le corps azoïque formé préalablement.

Nous décrirons ces produits en suivant l'ordre d'homologie du dérivé diazoïque qui entre dans leur composition.

L'*amidoazobenzol*  $C^6H^5Az^2C^6H^5AzH^2$ , appelé aussi amidodiphénylimide, s'obtient généralement par l'action de l'acide azoteux sur l'aniline. Plusieurs brevets ont été pris dans ce sens (1); en outre différents auteurs ont repris l'étude de cette action; nous citerons MM. Mène, Matthiessen, Max Vogel et M. Hofmann.

On prépare du diazoamidobenzol pur, qu'on laisse digérer deux à trois jours dans l'alcool avec la moitié ou au moins le dixième de son poids de chlorhydrate d'aniline. Le liquide devient brun foncé; l'addition d'eau précipite des cristaux que l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique; en laissant refroidir, on a des aiguilles violettes de chlorhydrate d'amidoazobenzol (Kékulé).

Le mécanisme de cette transformation a été expliqué suffisamment, à propos des corps diazoamidés (voy. p. 20).

Le procédé le plus pratique à suivre dans un laboratoire, consiste à mélanger 1 kilogramme d'aniline pure ou pour bleu, 1 litre d'acide chlorhydrique ordinaire, 1/2 litre d'acide acétique à 8 degrés Baumé, et 5 litres d'eau; on verse lentement dans ce liquide en agitant et évitant tout échauffement sensible, une solution renfermant 375 grammes de nitrite de soude pur (à 100 pour 100), dans 1/2 litre d'eau; après deux à trois heures de repos on chauffe à 40 degrés une heure, puis on laisse refroidir et digérer un ou deux jours, et on recueille sur une toile le chlorhydrate d'amidoazobenzol, qu'on lave ensuite à l'eau. On peut remplacer le nitrite de soude par un courant de chlorure de nitrosyle, en supprimant alors l'acide chlorhydrique (Girard et Pabst).

D'après M. Schiff, on l'obtient aussi en faisant une bouillie épaisse avec une partie d'aniline et deux parties de stannate ou d'antimoniate de soude et acidulant avec de l'acide chlorhydrique; on évapore à sec et on reprend par l'éther mélangé d'alcool, qui abandonne le chlorhydrate d'amidoazobenzol cristallisé en lamelles verdâtres.

MM. Martius et Griess recommandent de mélanger 3 parties de stannate de soude, 1 partie d'azotate d'aniline et 10 parties d'eau; on chauffe à 100 degrés et on ajoute peu à peu de la soude caustique. Quand la réaction se calme et qu'une partie du produit devient rouge par l'addition d'un acide, on laisse re-

(1) N° 49716, Guigon, 5 mai 1861; n° 58901, Luthringer, 10 avril 1861.

froidir et on ajoute assez d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde d'étain. Il se sépare une résine brune, qu'on fait digérer avec de la soude caustique pour enlever le phénol formé ; on épuise ensuite par l'acide chlorhydrique et on précipite la base libre par l'ammoniaque. La réaction s'accomplit probablement suivant la formule :



Le brome, en réagissant lentement sur l'aniline, produit une bouillie cristalline rouge, dont l'acide chlorhydrique à 15 degrés Baumé extrait une assez grande quantité d'aniline et de bromaniline ; on continue l'épuisement à l'ébullition par le même acide, qui enlève d'abord de la dibromaniline, puis du chlorhydrate d'amidoazobenzol dont on sépare la base par l'ammoniaque.

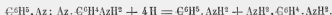
M. Ad. Kopp recommande le procédé suivant : on dissout de l'aniline dans un excès d'acide chlorhydrique un peu étendu, et on partage le liquide en deux moitiés bien égales. L'une est versée dans un ballon entouré de glace, et l'on ajoute du nitrite de soude dissous, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide azoteux ; puis on ajoute le reste du chlorhydrate d'aniline ; on ajoute de l'acétate de soude solide, et aussitôt on filtre le plus rapidement possible en récoltant les cristaux jaunes déposés ; on exprime la masse et on la sèche sur de l'acide sulfurique. On obtient ainsi le diazoamidobenzol qui se décompose très rapidement à l'état humide, et que l'on fait cristalliser dans la benzine bouillante.

On traite ce corps par le chlorhydrate d'aniline en présence d'alcool ou d'acide acétique ; quand la liqueur est devenue brun foncé, on précipite par l'eau ; on lave le dépôt à l'alcool très dilué, et on le fait bouillir avec de l'acide azotique très étendu ; l'azotate d'amidoazobenzol cristallise par le refroidissement.

On devrait obtenir l'amidoazobenzol par réduction du nitroazobenzide ; l'expérience n'a pas encore été tentée ; mais on l'a obtenu en même temps que l'amidoazoxybenzide, par la réduction du nitroazoxybenzide (voy. p. 47).

La transformation d'un corps diazoamidé en corps amidoazoïque se faisant, comme nous l'avons montré, de telle sorte que le point de soudure entre la molécule phénylique et le résidu diazoïque soit dans la position para vis-à-vis du groupe amidogène régénéré, il s'ensuit que l'amidoazobenzol dérive de l'azobenzide par la substitution de l'amidogène  $\text{AzH}^2$  à l'atome d'hydrogène placé dans la relation para avec l'azote ; c'est le *paramidoazobenzide*.

Une réduction énergique le scinde en aniline et en para-phénylène-diamine :



L'amidoazobenzol est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il cristallise de l'alcool bouillant en aiguilles ou prismes jaunes à base rhombe ; si on ajoute de l'eau à sa solution alcoolique, il se précipite en lamelles jaunes. Il fond à 127 degrés, se solidifie de nouveau à 120 degrés et distille sans décomposition à un degré de chaleur plus élevé. Il se comporte comme une base faible, monoacide ; ses sels cristallisent dans un excès d'acide, et leur solution est rouge-orange ; ils sont décomposés par l'eau en virant au jaune.

Le sel le plus soluble est l'azotate,  $C^{12}H^{14}Az^3, HAzO^3$ .

Le sulfate  $(C^{12}H^{14}Az^3)^2 H^2SO^4$  et l'oxalate  $(C^{12}H^{14}Az^3)^2 C^2H^2O^4$  sont peu solubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool bouillant.

Le chlorhydrate  $C^{12}H^{14}Az^3, HCl$  est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et cristallise de cette solution en houppes ou aiguilles violettes. L'alcool le dissout un peu ; cette solution, avec le chlorure de platine, donne un précipité de chloroplatinate brun.

Si l'on ajoute une solution alcoolique de nitrate d'argent à l'amidoazobenzol dissous à l'état de base dans l'alcool, on obtient des lamelles dorées et brillantes d'une combinaison  $(C^{12}H^{14}Az^3)^2 AgH\Theta$ , peu soluble dans l'alcool bouillant, presque soluble dans l'alcool et l'éther.

Le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique l'oxydent en donnant un peu de quinone.

Enfin, comme amine primaire aromatique, l'amidoazobenzol donne avec l'acide nitreux un dérivé diazoïque,  $C^6H^5Az^2, C^6H^4Az^2, \Theta H$ , précipité jaune insoluble dans l'eau, très détonant, dont le nitrate et le chloroplatinate cristallisent. Le nitrate chauffé avec de l'eau donne du phénol, de l'acide azotique et de l'azote.

En traitant ce dérivé diazoïque par le  $\beta$ -naphtol, on obtient le composé suivant :



qui est la base de la matière colorante fabriquée, sous le nom de rouge de Biebrich par la maison Kolb et Cie, à Biebrich, par la maison Fr. Bayer, à Elberfeld, et par Léo Vignon et Cie, à Lyon.

Le produit dont nous donnons la formule se prépare en ajoutant le diazoazobenzol à la solution alcaline du  $\beta$ -naphtol ; il forme une poudre rouge-brique, insoluble dans l'eau et les alcalis, assez soluble dans l'alcool. L'acide acétique cristallisable chaud le dissout aisément, et le laisse cristalliser en paillettes brunes à reflets mordorés, fusibles à 195 degrés. Il se dissout en vert foncé dans l'acide sulfurique concentré et se précipite par l'addition d'eau ; l'acide fumant le transforme en acide sulfoconjugué, bleu sur acide. Les agents réducteurs énergiques le décomposent en aniline, paraphénylène-diamine et amidonaphtol. On peut le sulfoconjuguer en employant dans sa préparation les acides diazoazobenzol-sulfureux, dérivés de l'amidoazobenzol plus ou moins sulfoconjugué.

Ainsi l'acide monosulfoconjugué forme des sels alcalins assez solubles dans l'eau chaude, qui les laisse déposer à froid sous forme de flocons bruns.

L'acide disulfoconjugué est beaucoup plus soluble que le précédent ; son sel de soude ne cristallise pas par évaporation ; il se dépose en aiguilles feutrées quand on sature de sel sa solution chaude, et en aiguilles rouge vif, brunissant à l'air, par le refroidissement de sa solution alcoolique.

Les sels d'alumine, de chaux et de baryte de ces deux acides sont très peu solubles. Les sels alcalins sont colorés en violet par les lessives alcalines ; la poudre de zinc ou l'amalgame de sodium en liqueur alcaline les scinde en amidonaphtol et acide amidoazobenzolsulfureux (réaction caractéristique).

D'autres produits commerciaux sont préparés avec l'amidoazobenzol, sulfo-

conjugué (voy. plus loin) ou non, et les  $\beta$ -naphtolsulfites. Les nuances sont à peu près identiques.

L'acide sulfurique concentré, sur le produit sec, permet de distinguer ces isoméries. Si le ou les groupes sulfoconjugués sont dans le résidu naphtol, on observe une coloration violette; dans le groupe azobenzol, une coloration verte qui par addition de quelques gouttes d'eau passe au bleu, puis au violet-rouge en donnant un précipité (différence avec la safranine). Dans les deux groupes à la fois, on aurait une coloration bleue.

L'écarlate de crocéine est dans ce dernier cas : c'est un sel de soude :



dérivé d'un acide naphtolsulfureux particulier et breveté.

Elle se prépare en dissolvant 50 kilogrammes d'acide amidoazobenzolsulfureux dans 500 litres d'eau, en présence d'ammoniaque, refroidissant à 5 degrés, et ajoutant 13 kilogrammes de nitrite de soude et 80 kilogrammes d'acide chlorhydrique; après quelques heures on verse lentement le tout dans une solution de 75 kilogrammes de  $\beta$ -naphtolsulfite de soude dans 500 litres d'eau et 140 kilogrammes d'ammoniaque à 10 pour 100. La matière colorante se précipite et est purifiée par lavage et redissolution (brevet allemand n° 18027 du 18 mars 1881).

Le sel de soude forme une poudre cristalline rouge-écarlate, soluble dans l'eau, et que les acides précipitent : ce sel de chaux est assez soluble dans l'eau chaude : l'alun ne donne pas de précipité (différence avec le rouge de Biebrich).

Le produit de MM. Henriet, Roman et Vignon, fabriqué par MM. Léo Vignon et C<sup>ie</sup> (1) se prépare au moyen du diazoazobenzol et du  $\beta$ -naphtolsulfite de soude; il porte le nom de *ponceau R R*.

D'autres maisons fabriquent encore ces produits et les vendent sous diverses dénominations, purs ou mélangés avec d'autres matières colorantes, surtout de l'acide sulfoconjugué de la rosaniline ou des oranges au naphtol.

Voici le procédé indiqué par M. Krügener (brevet allemand n° 16482, du 14 novembre 1879) pour la préparation d'un autre de ces rouges :

On introduit par petites portions 50 kilogrammes de sulfate d'amidoazobenzol, ou 47 kilogrammes de chlorhydrate, dans 230 kilogrammes d'acide sulfurique fumant renfermant 14 pour 100 d'anhydride et chauffé à 60-70 degrés; on maintient cette température jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve entièrement dans l'eau. On a ainsi un acide disulfoconjugué. On dissout alors le tout dans l'eau et on neutralise par la soude; cette solution est de nouveau acidulée par 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 30 pour 100, refroidie à 3-5 degrés, et additionnée d'eau en quantité suffisante pour que tout se dissolve; on ajoute 14 kilogrammes de nitrite de soude dissous dans 30 à 40 kilogrammes d'eau, et on fait couler le mélange dans une solution aqueuse de 29 kilogrammes de  $\beta$ -naphtol et 16 kilogrammes de soude caustique, refroidie à 3-5 degrés. La couleur est précipitée par le sel, recueillie sur un filtre, pressée et lavée.

L' $\alpha$ -naphtol, la dioxynaphtaline et le phénol, avec le diazoazobenzol, ses homo-

(1) Pli cacheté du 22 août 1878.

logues, ou la diazoazonaphtaline, donnent des nuances variant du rouge au violet. Le même brevet spécifie la formation de composés diazoïques mixtes, par exemple en faisant agir la xylidine sur le diazobenzol, et soumettant à l'action de l'acide azoteux le produit obtenu.

M. Graessler a perfectionné (brevet allemand n° 16483, du 3 décembre 1879) ce procédé, en partant de l'acide amidoazobenzolsulfureux tout préparé; il a breveté les composés de diazoazobenzol avec la résorcine, l'orcine, l' $\alpha$  et le  $\beta$ -naphтол, la dioxynaphtaline; ces composés sont insolubles et peuvent être solubilisés par le traitement à l'acide sulfurique.

La maison Baeyer (Farbenfabriken) a breveté (Allemagne, n° 20 000, du 21 mars 1882) un produit qui se fait ainsi: on dissout dans 1000 litres d'eau bouillante 50 kilogrammes du sel de soude, de l'acide amidoazobenzolsulfureux (et mieux disulfureux); on ajoute 10 kilogrammes de nitrite et 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique; on verse dans ce mélange une solution de 21 kilogrammes de  $\alpha$  ou  $\beta$ -naphtylamine dans 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 1000 litres d'eau.

La couleur qui se dépose est recueillie sur un filtre, transformée en sel de soude ou d'ammoniaque et séchée.

MM. Caro et Schraube ont préparé la combinaison du diazoazobenzol avec le phénol; ce corps paraît identique avec le phénolbidiazobenzol, obtenu par Griess en traitant le nitrate de diazobenzol par le carbonate de baryte. Ce composé est insoluble dans l'eau et l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et l'éther; il fond à 131 degrés; suivant les cas il est jaune ou rouge-brun et affecte différentes formes de cristallisation; la potasse, les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent sans s'y combiner, avec une coloration rouge foncé; l'ammoniaque ne le dissout presque pas. Il n'est pas salifiable.

*Amidoazoxybenzide.* — Ce composé a été obtenu par M. G. A. Schmidt en réduisant le nitroazoxybenzide, dissous dans 10 parties d'alcool bouillant, par le sulfhydrate d'ammoniaque alcoolique ajouté par petites portions jusqu'à ce que les cristaux soient dissous et que le liquide ne cristallise plus par le refroidissement. On filtre, on distille l'alcool, et on précipite le résidu par l'eau; on épuise le précipité par l'acide chlorhydrique dilué d'alcool faible bouillant, puis on dissout le résidu dans l'eau bouillante et on agite avec de l'étain; dès que la liqueur est décolorée, on la décante et on la laisse cristalliser; elle abandonne alors des écailles argentées incolores de chlorhydrate d'amidoazoxybenzol  $C^{12}H^{11}Az^3O$ , HCl, assez instable et décomposé par l'eau. La base libre fond à 138°,5; elle est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; à 200 degrés elle se décompose en aniline, amidoazobenzol, azote et charbon. Ses sels cristallisent bien, sont incolores et presque insolubles dans l'eau; le chloroplatinate est jaune. L'étain et l'acide chlorhydrique donnent, comme avec l'amidoazobenzol, de l'auiline et de la paraphénylène-diamine.

*Dérivés sulfoconjugués.* — L'amidoazobenzol donne facilement des acides sulfoconjugués, dont la préparation a été brevetée en Allemagne par M. Graessler (n° 4186, du 12 mai 1878, n° 7094, du 13 février 1879, n° 9384, du 28 septembre 1879).

Le chlorhydrate d'amidoazobenzol (ou tout autre sel) est traité par trois à cinq fois son poids d'acide sulfurique fumant à la température ordinaire ; on chauffe vers 70 degrés en ayant le plus grand soin de ne pas dépasser 100 degrés ; on lave, ou on sature l'excès d'acide, puis on dissout l'acide sulfoconjugué dans un alcali et on évapore. On a ainsi un mélange d'acides mono et disulfureux. On peut aussi traiter l'acide sulfanilique par le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique, ajouter la quantité calculée d'aniline et un alcali, par exemple de la soude caustique, en excès ; après quelques jours, quand la réaction est complète, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et du sel marin ; l'acide sulfoconjugué est précipité ; on le recueille, on le dissout dans un alcali et on évapore.

Enfin M. Graessler revendique aussi l'emploi de l'anhydride ou de la chlorhydrine sulfurique.

Le produit commercial porte le nom de jaune franc (*aechtgelb*) ; il se vend sous la forme de pâte ou de poudre.

Les deux acides cristallisent en aiguilles bleu d'acier : le sel de soude de l'acide monosulfureux est assez peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude ; celui de l'acide disulfureux est très soluble dans l'eau froide ; les acides faibles font virer leur solution au rouge, puis précipitent l'acide.

*Dérivés alcooliques.* — L'amidoazobenzol, par son côté amidé, est susceptible de donner des bases substituées ; ainsi, quand on le traite en solution alcoolique avec de l'iodure d'éthyle, on obtient l'iodhydrate d'une base éthyliée,  $C^6H^5Az^2$   $C^6H^4AzH(C^2H^5)$ , III, qui se décompose à chaud en donnant de l'éthylaniline et des corps résineux.

En traitant l'acide diazophénylsulfureux par la diméthylaniline, il se forme un produit qui constitue l'orangé n° 3 de Poirrier, héliantine ou tropéoline D, et qui a pour formule  $(SO^3H)C^6H^4.Az : Az.C^6H^4.Az(C^2H^5)^2$ .

L'acide forme des aiguilles rouge-violet à reflet bleu d'acier, qui se dissolvent difficilement dans l'eau avec une coloration rouge ; l'acide sulfurique le fait virer au jaune, passant au rouge par l'addition d'eau. Le sel de soude cristallise en lamelles oranges très solubles dans l'eau chaude. Le sel de chaux est peu soluble. La poudre de zinc en liqueur acide donne de l'acide sulfanilique et de la diméthylparaphénylène-diamine, facile à caractériser au moyen de l'hydrogène sulfuré et du perchlorure de fer, qui donnent du bleu de phénylène-diamine, précipitable par le sel marin et se colorant en vert par l'acide sulfurique concentré.

*Phénylamidoazobenzol.* — M. Witt prépare l'amidoazobenzol phénylé en dissolvant 17 grammes de diphenylamine dans 100 centimètres cubes d'alcool, refroidissant à zéro, et versant lentement la solution de 14 grammes de chlorhydrate de diazobenzol dans 50 centimètres cubes d'alcool ; le liquide se colore en jaune, puis en brun-rouge ; alors on ajoute goutte à goutte, toujours dans la glace, une solution alcoolique de triméthylamine, sans neutraliser, et sans que le liquide redeviene jaune par conséquent ; il ne faut saturer que le trop grand excès d'acide qui retarde la combinaison. Au bout d'une demi-heure, la réaction est assez complète pour qu'une goutte de triméthylamine fasse virer la couleur au jaune. On précipite alors par l'eau froide, on dissout l'huile dans la benzine



et on sature par l'acide chlorhydrique sec ; on filtre, on lave les cristaux à la benzine, on sèche le produit et on le traite par la soude étendue pour faire la base. Celle-ci est dissoute dans l'eau et traitée par 50 centimètres cubes de nitrite d'amyle et 25 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable ; on chauffe modérément et on laisse refroidir lentement. La nitrosamine  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2 = \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{AzO})\text{C}^6\text{H}^5$ , qui s'est formée, est lavée à l'alcool et chauffée à l'ébullition avec volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique ; le liquide violet est précipité par l'eau, le produit obtenu est lavé à l'ammoniaque ou à la triméthylamine étendue, enfin on fait cristalliser deux ou trois fois le phénylamidoazobenzol dans l'éther alcoolique ou la ligroïne.

En résumé, ce procédé de purification, qui est excellent pour la plupart de ces corps, consiste à dissoudre la base dans la benzine et à la précipiter à l'état de chlorhydrate insoluble par le gaz chlorhydrique ; les impuretés et les résines qui souillent le produit restent en solution. L'emploi de la triméthylamine est justifié par sa grande solubilité et celle de son chlorhydrate dans l'alcool, ainsi que par son indifférence vis-à-vis de l'acide azoteux.

Le phénylamidoazobenzol cristallise en lamelles dorées ; l'éther alcoolique l'abandonne en aiguilles fines. Il fond à 82 degrés ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne et surtout la benzine. Sa solution alcoolique additionnée d'un acide se colore en violet et abandonne après quelque temps le sel en cristaux gris. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration verte, que l'addition d'eau fait passer au bleu-indigo, puis au rouge-violacé.

Le phénylamidoazobenzol,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2, \text{C}^6\text{H}^4\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{H} \end{array} \right.$ , contenant un résidu  $\text{AzH}$  de monamine secondaire, se comporte comme le font toutes ces bases avec l'acide azoteux, et donne un dérivé nitrosé qui a pour formule :  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzO} \end{array} \right.$  ; c'est lui que l'on prépare comme intermédiaire pour purifier le phénylamidoazobenzol. Il cristallise en belles aiguilles oranges, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans la benzine et l'acide acétique cristallisable, qui les décompose à la longue ; elles fondent à 119°,5.

Le dérivé sulfoconjugué du phénylamidoazobenzol s'obtient en traitant par la diphenylamine en solution alcaline l'acide diazophénylsulfureux. Voici le procédé que nous avons indiqué dans notre brevet français du 9 mars 1878, n° 123 094.

Nous chauffons un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant, exactement titrés, avec de l'aniline, jusqu'à ce qu'une tâte traitée par la potasse ne donne plus de gouttes huileuses ; nous ajoutons alors assez de chaux éteinte pour saturer presque tout l'acide sulfurique en laissant l'acide sulfanilique libre ; en filtrant à chaud, ce dernier cristallise par le refroidissement. Dans la bouillie ainsi obtenue, on dirige un courant de chlorure de nitrosyle ou de vapeurs nitreuses. Dans la plupart des fabriques on sature complètement l'acide sulfanilique par le carbonate de chaux ou de soude, et on décompose le sel par le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique.

Le dérivé diazoïque ainsi obtenu est traité par la diphenylamine en quantité équivalente, puis on sature par la soude caustique ; après un ou deux jours, on

précipite par un acide, on lave le précipité, on le sature par le carbonate de potasse et on fait cristalliser le sel.

La préparation des acides sulfoconjugués du phénylamidoazobenzol est brevetée par Dahl et C<sup>ie</sup>, à Elberfeld (Allemagne, en date du 24 mars 1882), au moyen du phénylamidoazobenzol déjà sulfoconjugué ou non, et de l'acide sulfurique fumant ou anhydre, de la chlorhydrine sulfurique, de l'acide sulfurique monohydraté et des pyrosulfates alcalins. Ainsi l'on prépare l'acide monosulfoconjugué du phénylamidoazobenzol, par les trois procédés suivants :

1° On introduit dans 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 20 pour 100 d'anhydride, bien refroidi, 20 kilogrammes de phénylamidoazobenzol bien sec; on chauffe trois ou quatre heures vers 60-70 degrés, puis on laisse refroidir, on coule dans beaucoup d'eau, et on transforme l'acide sulfoconjugué en sel de chaux, puis de soude.

2° Dans 60 kilogrammes de chlorhydrine sulfurique, chauffée à 40-50 degrés, on introduit peu à peu 20 kilogrammes de phénylamidoazobenzol; on pousse à 80-85 degrés, et au bout de trois heures, on traite comme plus haut;

3° On dissout 20 kilogrammes de phénylamidoazobenzol dans 80 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté, et dans la dissolution, chauffée à 60-70 degrés; on introduit 20 kilogrammes de pyrosulfate (bisulfate anhydre) de potasse ou de soude. Au bout de deux heures, on laisse refroidir, on étend d'eau et on traite comme plus haut.

Les acides di- ou trisulfoconjugués se préparent de même en partant de l'acide monosulfoconjugué.

Le sel de potasse forme la matière colorante vendue sous le nom d'orangé n° 4 de la maison Poirrier, ou de tropéoline 00 de Thomas et Dover.

L'acide libre préparé par l'acide sulfanilique et la diphenylamine est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable; il forme des aiguilles très fines, grises, à reflets métalliques.

Les sels cristallisent bien et sont peu solubles.

Le sel de potasse  $(\text{SO}^3\text{H})\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}\text{C}^6\text{H}^5$  cristallise en aiguilles plates, très longues, et paraissant jaune-orange ou jaune pâle dichroïque. Il est très peu soluble dans l'eau froide, et se dissout mieux à chaud; de faibles quantités de sels minéraux diminuent sa solubilité. Les acides minéraux mettent en liberté l'acide phénylamido-azobenzolsulfureux, qui colore la liqueur en violet; on a utilisé cette propriété dans l'alcalinétrie.

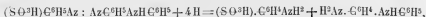
Les sels de soude et d'ammoniaque ressemblent au sel de potasse, mais cristallisent moins bien; le sel de soude forme des lamelles.

Les sels de baryte, de chaux et ceux des métaux lourds sont des précipités jaunes insolubles.

Le sel de triméthylamine est le seul sel formé par cet acide, qui soit notablement soluble à froid et très soluble à chaud; il forme des lamelles flexibles d'un beau jaune d'or.

Le sel d'aniline, chauffé avec un excès d'aniline, se décompose violemment et donne de la violaniline  $\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{Az}^3$ .

Enfin cette tropéoline donne avec les agents réducteurs de l'acide sulfanilique et de l'amidodiphénylamine (paraphénylène-diamine monophénylée) :



que l'on peut aussi écrire :



On prépare un isomère au moyen de l'acide métamidophényl-sulfureux sous le nom de *jaune de métanile* (*Métanilgelb*) ; ses sels sont un peu plus solubles, et l'acide sulfurique les fait virer au violet : ils donnent une nuance plus jaune. On fabrique aussi un jaune N, qui dériverait de l'acide diphénylamine-sulfureux et que l'acide sulfurique colore en vert, passant au violet par addition d'eau.

L'acide diazophénylsulfureux et la méthyldiphénylamine donnent une matière colorante orange foncé (Girard et Pabst).

Parmi les dérivés substitués de l'amidoazobenzol, M. Griess a décrit le dibromo-amidoazobenzol  $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrAz}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{BrAzH}^2$  et son dérivé diazoïque ; puis le dinitro-amidoazobenzol  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)\text{AzH}^2$ , ou  $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^5\text{O}^4$  ; ces composés ressemblent à leurs congénères non substitués ; les bases amidées donnent des sels peu stables, sauf les chloroplatinates et chloraurates.

L'amidoazobenzol est le premier terme d'une série de matières colorantes qui sont des dérivés amidés de l'azobenzol, à savoir la chrysoïdine et le brun de phénylène-diamine.

*Diamidoazobenzol.* — M. Witt désigne sous le nom de chrysoïdines les produits de l'action d'un corps diazoïque sur un dérivé métadiamidé d'un carbure aromatique ; le premier de ces corps est la chrysoïdine proprement dite ou diamidoazobenzol ; sa formule est :  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^4$ .



Pour la préparer, on mélange une solution à 1 pour 100 de sel de diazobenzol avec la quantité calculée d'une solution à 10 pour 100 de métaphénylène-diamine ; il se forme un précipité rouge de sang, qu'on dissout dans l'eau bouillante ; on laisse refroidir à 50 degrés et on précipite par l'ammoniaque ; on fait cristalliser dans l'alcool à 30 pour 100, puis dans l'eau bouillante ; on obtient ainsi la base pure en aiguilles fines, d'un beau jaune, fondant à 117°,5 ; elles sont à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine et l'aniline.

La chrysoïdine est une base assez énergique, mais qui ne forme que des sels monoacides, solubles dans l'eau chaude qu'ils colorent en jaune, et cristallisant de cette solution sous deux formes différentes ; s'ils se déposent par le refroidissement

dissement lent du liquide, ce sont des octaèdres brillants, noirs; si on refroidit rapidement la liqueur, en présence d'une certaine quantité d'acide, on obtient de longs prismes rouge de sang et brillants, forme que présentent le chlorhydrate, le nitrate, le sulfate et l'oxalate; le chlorhydrate forme des sels doubles bien cristallisés; la combinaison de zinc est rouge-brun, assez soluble dans l'eau froide, insoluble dans une solution de chlorure de zinc. L'acétate constitue un sirop incristallisable, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Les acides en excès colorent la solution des sels de chrysoïdine en rouge-cramoisi, sans doute en formant des sels diacides que l'on ne peut isoler.

La chrysoïdine, chauffée avec l'iodure de méthyle, donne l'iodhydrate de diméthylchrysoïdine  $C^{12}H^{10}(CH^3)^2Az^4, HI$ . La base libre cristallise de sa solution dans l'alcool étendu.

La dibenzylchrysoïdine se forme par le chlorure de benzyle et la chrysoïdine chauffée à 100 degrés. Elle teint la soie en très bel orange.

La tétraméthylchrysoïdine se forme par l'action du diazobenzol sur la tétraméthylmétaphénylène-diamine, dans les mêmes conditions que la chrysoïdine par la métaphénylène-diamine. La base est incristallisable.

La diacétylchrysoïdine est le résultat de l'action de l'anhydride acétique en excès sur la chrysoïdine pure; on fait bouillir la masse avec de l'alcool et on fait cristalliser le produit dans l'acide acétique bouillant; il se dépose des prismes ou aiguilles orange, brillants, groupés en étoiles, offrant un faible dichroïsme bleu faible sur certaines faces.

Il renferme:  $C^6H^5Az^2C^6H^3(AzHC^3H^3O)^2$ , et fond à 250°, 5.

La réduction de la chrysoïdine avec le zinc en poudre et l'acide acétique donne une leucobase, dérivé hydrazoïque, qui s'oxyde de suite au contact de l'air en régénérant partiellement la chrysoïdine. L'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique donne de l'aniline et du triamidobenzol. Ce dernier corps se colore en brun à l'air et donne une matière colorante basique, soluble en rouge dans les acides, qu'on peut obtenir également en traitant le triamidobenzol, dissous dans l'eau acidulée, par le perchlorure de fer, le bichromate de potasse, l'acide azoteux ou azotique, ou tout autre oxydant. Ce triamidobenzol est identique avec celui que l'on obtient par réduction de la dinitraniline préparée par nitration de l'acétanilide; les positions des amidogènes sont 1, 2, 4.

La chrysoïdine chauffée en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique faible à 150 degrés, donne de l'azote, du phénol, du triamidobenzol et des produits goudronneux.

Traitée par l'aniline, elle donne des matières colorantes de la classe des indulines.

L'acide azoteux transforme la chrysoïdine en un dérivé diazoïque extrêmement instable.

L'acide sulfurique donne l'acide chrysoïdine-sulfureux,  $C^{12}H^{14}Az^4SO^3H$ .

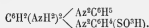


Ce corps s'obtient soit en traitant l'anhydride diazophénylsulfureux par la métaphénylène-diamine, soit en dissolvant la chrysoïdine dans l'acide sulfu-

rique, chauffant au bain-marie et précipitant par l'eau ; on filtre et on dissout le précipité bien lavé dans de l'ammoniaque ; on fait bouillir la solution et on ajoute du chlorure de baryum. Le chrysoïdine-sulfite de baryte cristallise en écailles brun doré brillantes ; il est anhydre.

Le sel de soude est très soluble et cristallise en écailles ressemblant à de l'or mussif. Le sel de cuivre est tout à fait insoluble et brun sale. Le sel de fer se précipite en flocons bruns, gélatineux. L'acide libre s'obtient en flocons bruns, qui se transforment à l'ébullition, sans se dissoudre, en cristaux rouges, à reflets métalliques, insolubles dans l'eau. L'acide chlorhydrique le dissout en donnant une liqueur rouge-carmin. L'acide acétique à 100 degrés et l'aniline à 180 degrés n'ont aucune action sur lui.

La Société *Actien-Gesellschaft für anilin-fabrikation* à Berlin, a breveté (Allemagne, A, n° 782, du 7 novembre 1882), une série de matières colorantes dérivées de la chrysoïdine et de ses homologues. On les prépare, par exemple, en délayant dans 300 litres d'eau, 10 kilogrammes d'acide sulfanilique, 3<sup>kg</sup>,600 de nitrite de soude pur, et 6 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 22 degrés Baumé ; dans le dérivé diazoïque ainsi obtenu, on fait couler une solution de 6 kilogrammes de métaphénylène-diamine dans 300 litres d'eau, puis on ajoute 7 kilogrammes de lessive de soude caustique à 40 degrés Baumé. La liqueur, renfermant le diamidoazobenzolsulfite de soude, est traitée par un mélange fait d'avance de 6<sup>kg</sup>,500 d'aniline, 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 3<sup>kg</sup>,600 de nitrite de soude, dans une quantité d'eau suffisante, pour avoir le chlorure de diazobenzol. Après cette addition, il est nécessaire de rendre la liqueur alcaline, au moyen de 7 kilogrammes de lessive de soude à 40 degrés Baumé. Dans ces conditions, on obtient un composé pour lequel il n'y a qu'une formule possible :



Les auteurs annoncent obtenir un composé isomérique avec le précédent, en faisant réagir sur le métaphénylène-diamine, d'abord le chlorure de diazobenzol, ensuite l'acide diazophénylsulfureux ; il a sans doute la formule :



\* Si l'on remplace les 6<sup>kg</sup>,500 d'aniline par une quantité équivalente d'acide sulfanilique, soit 10<sup>kg</sup>,500, on aura un composé disulfoconjugué.

On aura de même toute une série de matières colorantes, variant du brun-jaune au brun-rouge, en combinant à la métaphénylène-diamine les dérivés diazoïques de :

L'acide sulfanilique, d'une part, et, d'autre part, des toluidines, de la naphtylamine, de l'ortho- et de la para-anésidine, ou de l'acide naphtionique ;

L'acide naphtionique, d'une part, et, d'autre part, de l'aniline, des toluidines, des anisidines, de la naphtylamine ou de l'acide naphtionique.

L'intensité de ces couleurs est généralement assez considérable.

*Triamidoazobenzol.* — Il se fabrique depuis longtemps sous le nom de brun de phénylène-diamine, brun de Manchester, Vésuvine.

Le chlorhydrate ou sulfate de la métaphénylène-diamine est introduit peu à peu dans une solution étendue et neutre d'azotite de potasse ou de soude (on la neutralise au besoin par un peu d'acide azotique) en évitant avec soin toute élévation de température, et même introduisant de la glace dans la liqueur. On obtient ainsi un précipité brun, cristallisé, qu'on lave à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique concentré, lequel dissout le brun et le laisse ensuite déposer à l'état de chlorhydrate goudronneux; on reprend celui-ci par l'eau qui le dissout et on précipite par l'ammoniaque; le mélange déposé renferme surtout du brun, souillé par deux autres produits; on épuise par l'eau bouillante et on précipite par du sel marin la matière colorante ainsi purifiée.

Traité par les acides forts, surtout par l'acide sulfurique, le triamidoazobenzol donne une coloration rouge-cramoisi; l'eau fait virer cette solution au brun; les alcalis font passer la couleur au jaune. En général on peut dire que les sels à réaction acide font virer la solution du brun au rouge, et les sels alcalins au jaune.

Le brun de phénylène-diamine est enlevé à sa solution aqueuse par l'alcool amylique, l'éther et surtout l'éther acétique et la benzine.

Sa solution précipite avec les chlorures d'étain des laques peu solubles.

Il teint directement et sans mordant en brun la soie et la laine.

*Oxyazobenzol* — Il a été obtenu par Griess en traitant l'azotate de diazobenzol en solution aqueuse par le carbonate de baryte, ou en fondant à la potasse l'acide azobenzide-sulfureux; Kékulé et Coloman Hidegh l'ont préparé par l'action du phénate de potasse sur le nitrate de diazobenzol. On dissout, par exemple, 20 grammes de nitrate d'aniline, 30 grammes de nitrite de potasse dans 4 litres d'eau, et on ajoute une solution dans 2 litres d'eau de 20 grammes de phénol; après vingt-quatre heures, on recueille le précipité sur un filtre, on lave et on dissout dans l'ammoniaque faible; la liqueur filtrée est additionnée d'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le produit dans l'alcool. M. Wallach l'a obtenu en dissolvant de l'azoxybenzide dans l'acide sulfurique fumant: il y a transposition moléculaire de l'oxygène.

L'oxyazobenzol a pour formule :



Il est peu soluble dans l'eau bouillante et se dépose de cette solution en petits prismes rhomboïdaux très nets, à reflets violets; il cristallise dans l'alcool et l'éther en prismes ou en mamelons jaunes. Il fond vers 148-154 degrés et se décompose sans explosion à une température plus élevée; l'acide azotique le transforme en acide picrique. Il se dissout dans l'ammoniaque sans s'y combiner, et l'azotate d'argent en précipite un produit couleur sang de bœuf, détonant à 100 degrés quand il est sec, donnant de l'argent métallique par ébullition avec de l'alcool, et qui a pour formule :  $C^{42}H^9AgAz^2O$ . Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, il fournit une base, peut-être :  $C^{42}H^{12}Az^2O$  (Griess). Le dérivé benzoylé de l'oxyazobenzol est cristallisé en tables ou mamelons, soluble dans le toluène, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Son dérivé sulfoconjugué constitue la trespéoline Y et s'obtient au moyen de l'acide sulfanilique, du nitrite de soude et du phénol; il a pour formule :  $(\text{SO}^3\text{Na})\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{OH}$ , les groupes sulfoconjugué et hydroxylé étant chacun dans la position para vis-à-vis de la soudure azoïque. M. Griess l'a préparé en dissolvant le phénol dans dix fois son poids de potasse au dixième, ajoutant peu à peu la quantité équivalente d'acide diazophénylsulfureux, dérivé de l'acide sulfanilique; après quelque temps le liquide orange est sursaturé à chaud par l'acide acétique, et par le refroidissement il se sépare des lamelles jaunâtres, qui constituent le sel neutre du nouveau corps; on les recueille sur un filtre et on les fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante, en les précipitant à l'aide d'un peu de noir animal.

Pour préparer l'acide libre, on décompose le sel de potasse en liqueur concentrée et chaude par un grand excès d'acide chlorhydrique fort; on purifie l'acide en le lavant à l'acide chlorhydrique faible et le faisant cristalliser dans une eau également acide. Il forme des prismes jaune-orange avec reflets violets, solubles surtout dans l'eau chaude et l'alcool, mais insolubles dans l'éther et l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique le colore en brun, passant au jaune par l'addition d'eau. De même que l'acide salicylique, il forme deux sortes de sels, les sels neutres et les sels basiques.

Le sel neutre de potasse peut se préparer en faisant bouillir l'acide libre avec du chlorure de potassium: c'est le sel que nous avons décrit plus haut. Il forme des lamelles jaunes très solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'eau froide (25 pour 100).

Le sel neutre de baryte  $(\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^2\text{SO}^4)^2\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$  (1) s'obtient en ajoutant du chlorure de baryum à la solution bouillante de l'acide et laissant refroidir; il cristallise en tables microscopiques orange, peu solubles à chaud, encore moins soluble à froid; le sel de chaux est également insoluble.

Le sel basique de baryte  $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^2\text{SO}^4\text{Ba}$ , presque insoluble dans l'eau bouillante, se précipite quand on ajoute de l'ammoniaque dans la préparation du sel neutre.

Les sels de cuivre et de magnésie renferment 6  $\text{H}^2\text{O}$  (Tschirwinsky).

Le chlorure forme des aiguilles peu solubles dans la benzine, se charbonnant à 250 degrés sans fondre.

L'acide oxyazobenzolméta-sulfureux,  $\text{p}(\text{OH})\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{m}(\text{SO}^3\text{H})$ , renfermant le groupe sulfoconjugué dans la position méta vis-à-vis la soudure azoïque, l'oxyhydyle étant dans la position para, s'obtient, d'après Griess, comme son isomère, en partant de l'acide métamidophénylsulfureux, et lui ressemble entièrement par ses caractères de solubilité; il cristallise en lamelles; le sel neutre de potasse cristallise en longues aiguilles, un peu plus solubles que le sel correspondant de l'isomère para.

Un troisième isomère a été décrit également par Griess, et obtenu en faisant réagir l'azotate de diazobenzol sur l'acide orthophénolsulfureux de Kékulé. L'acide libre a pour formule  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^3(\text{SO}^3\text{H})(\text{OH})$ , l'un des groupes étant dans la position para et l'autre dans celle méta; il est très soluble dans l'eau

(1)  $2\text{H}^2\text{O}$  d'après Tschirwinsky.

et l'alcool, insoluble dans l'éther, et cristallise en lamelles orange; le sel neutre de potasse  $\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^4\text{K}$ , cristallise en aiguilles ou en lamelles brillantes.

Griess a mentionné la combinaison de l'acide paradiazophénylsulfureux avec l'orthonitrophénol, très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide et l'alcool, et détonant à l'état sec par la chaleur.

En ajoutant peu à peu 1 partie d'azoxybenzide à 5 parties d'acide sulfurique fumant chauffé à 100-110 degrés, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve entièrement dans l'eau; on dissout le tout dans l'eau et on laisse reposer vingt-quatre heures; l'acide monosulfoconjugué se dépose en petits cristaux. Avec 10 parties d'acide, en chauffant deux ou trois heures à 150 degrés, on obtient surtout un acide trisulfoconjugué avec un peu de di- et de tétra-.

Le liquide, duquel s'est déposé l'acide monosulfureux, est neutralisé par un lait de chaux, filtré et précipité par le carbonate de potasse. Par l'évaporation, on obtient d'abord le sel disulfoconjugué, puis le tétra, tandis que l'oxyazobenzol-trisulfite reste dans les eaux mères: celles-ci sont saturées par l'acide acétique, pour se débarrasser de l'eau de carbonate de potasse, puis précipitées par l'alcool fort; le sel qui se dépose est purifié par cristallisation.

*Acide monosulfoconjugué.* — Sel de potasse  $\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^4\text{K} + \text{Aq.}$  assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide (0,8 pour 100) et l'alcool; anhydre à 140 degrés. Sel de baryte  $(\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^4)^2\text{Ba}$ , anhydre, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante. Chlorure fusible à 122 degrés, amide à 212 degrés.

*Acide disulfoconjugué.* — Sel de potasse  $\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^3\text{O}^7\text{K}^2 + 2 \text{Aq.}$ , anhydre à 160 degrés, aiguilles rouge foncé peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, presque insolubles dans l'alcool. Sel de baryte, presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud, perd à 170 degrés 1 molécule de cristallisation. Sel d'argent, anhydre, insoluble, décomposé à 150 degrés ou par l'eau bouillante.

*Acide trisulfoconjugué.* — Sel de potasse  $\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^3\text{O}^{10}\text{K}^4 + 3 \text{Aq.}$ , basique, jaune doré, très soluble dans l'eau froide, soluble presque en toutes proportions dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool; anhydre à 170 degrés; tinctorial. Sel de baryte  $(\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^3\text{O}^{10}\text{Ba}^3 + 7 \text{Aq.})$ , peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude. Chlorure fusible à 217-220 degrés; amide à 260 degrés, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. Le sel de plomb est peu soluble dans l'eau froide, et, par l'hydrogène sulfuré, se décompose en acide sulfanilique et acide paramidophénoldisulfureux (Wiloing).

*Acide tétrasulfoconjugué.* — Sel de potasse  $\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^4\text{O}^{13}\text{K}^4, 7 1/2 \text{Aq.}$ , aiguilles dorées groupées en boules, assez peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool, anhydre à 160 degrés. Sel de baryte  $\text{C}^{42}\text{H}^5\text{Az}^2\text{S}^4\text{O}^{13}\text{Ba}^3 + 7 \text{Aq.}$ , anhydre à 170 degrés, précipité cristallin



orange, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, sel de plomb insoluble. Le sel d'argent est réduit aussitôt que formé. L'eau de brome précipite du tribromophénol.

Le nitrate de diazobenzol se combine avec l'acide picrique en solution alcoolique en donnant de longues aiguilles brunes, que l'on récolte rapidement sur un filtre, qu'on lave à l'alcool froid, et qu'on sèche dans le vide. Ce corps détone déjà vers la température de 70 degrés, il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud. L'ébullition avec l'eau le décompose en corps résineux avec dégagement d'azote. Il teint la soie et la laine en jaune-orange. Ses réactions porteraient à croire que la transformation du picrate de diazobenzol en corps azoïque n'était pas complète quand Stebbing l'a étudié.

Parmi les dioxyazobenzols nous avons déjà étudié le composé symétrique, sous le nom de parazophénol. M. Typke a préparé la combinaison de diazobenzol et de résorcine, donnant naissance à deux isomères que l'on sépare par l'alcool froid. Le corps le plus soluble et le plus abondant, est aussi très soluble dans l'éther, l'éther acétique, le chloroforme, la benzine, insoluble dans l'eau même alcoolisée; il cristallise en aiguilles rouges fusibles à 161 degrés; les alcalis le dissolvent avec une couleur orange, et les acides le précipitent; son dérivé acétylé fond à 99-100 degrés. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge. Le corps  $\beta$  fond à 215 degrés et est peu soluble dans l'alcool froid; on l'envisage quelquefois comme un dérivé du diazoazobenzol.

Le corps  $\alpha$ , dissous dans l'acide acétique cristallisable et traité par un excès de brome, donne un dérivé correspondant à la tribromorésorcine de formule  $C^{12}H^7Br^3Az^2O^8$ . Avec un excès de brome, surtout à l'ébullition, il donne de la tribromorésorcine, du bromophénol et de l'azote.

MM. Wallach et Fischer ont préparé une série de combinaisons des dérivés diazoïques avec les dérivés azoïques de la résorcine et renfermant, par conséquent, deux noyaux azoïques. Ces combinaisons appartiennent à deux types, suivant que les deux noyaux se soudent bout à bout, en donnant des composés dans le genre du rouge de Biebrich, ou qu'ils se soudent tous les deux à la molécule de la résorcine, vis-à-vis des deux oxyhydryles qu'elle renferme. Ces composés doivent être voisins de ceux qui donnent la métaphénylène-diamine (p. 54).

L'azobenzolrésorcine  $\alpha$  de Typke, traitée par le chlorure de diazobenzol, en solution alcaline, donne deux produits, l'un  $(C^6H^3Az^2)^2C^6H^2(OH)^2$ , soluble en grenat dans la soude, fusible à 215 degrés, donnant un dérivé diacétylé fusible à 183-184 degrés, et se colorant en rouge par l'acide sulfurique; l'autre fusible à 220 degrés, insoluble dans la soude, et donnant avec l'acide une coloration bleu indigo; il a pour formule  $C^6H^3Az^2, C^6H^4Az^2, C^6H^2(OH)^2$  et se rapproche du rouge de Biebrich; il ne donne pas de dérivé acétylé.

Des produits de ce genre ont été brevetés par l'Actiengesellschaft (Allemagne, n° 18861, du 9 août 1081); ils sont jaune-brun ou rouge-brun.

En combinant la résorcine au diazoazobenzol, on a un mélange d'isomères; un des produits se dissout dans l'alcool et dans les alcalis en rouge-carmin, fond à 183 degrés et donne avec l'acide sulfurique une coloration rouge-cramoisi; un

autre est peu soluble, fond à 215 degrés et donne une coloration bleu-indigo; un troisième est tout à fait insoluble et de couleur plus pâle. De même, le diazobenzol et l'azotoluène-résorcine (p. 67) donnent un corps  $\alpha$  fusible à 195-196 degrés, dont le dérivé acétylé fond à 175 degrés, et un corps  $\alpha$  ressemblant à de l'or muissif, fusible à 241 degrés, et dont le dérivé acétylé fond à 195 degrés; ces deux corps se dissolvent en rouge-cramoisi dans les alcalis et l'acide sulfurique. La partie insoluble dans les alcalis, qui se colore en rouge par l'acide sulfurique, soumise à des cristallisations répétées dans l'alcool mélangé de chloroforme et chaud, éprouve une transposition moléculaire, et se dissout en bleu dans l'acide; elle fond à 204 degrés et paraît appartenir à la série du rouge de Biebrich. L'azobenzol-résorcine et le diazotoluène donnent les mêmes produits.

Griess a décrit le dérivé sulfoconjugué de l'azobenzol-résorcine, obtenu par l'action directe de l'acide sulfurique, ou en faisant réagir l'acide paradiazophénylsulfureux sur la résorcine en solution alcaline et précipitant par l'acide acétique; on fait cristalliser et on décompose le sel neutre de potasse, ainsi purifié, par un grand excès d'acide chlorhydrique concentré. L'acide libre cristallise en lamelles bleu d'acier par réflexion, rouge-rubis par transparence; il est peu soluble dans l'eau chaude, encore moins soluble dans l'eau froide et l'alcool, insoluble dans l'éther. L'acide sulfurique le dissout en jaune. L'ébullition avec l'acide azotique étendu le décompose. Son sel neutre de potasse cristallise en lamelles orange très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Il constitue la tropéoline O de la maison Thomas et Dover, ou la chrysoïne de Poirrier. Le sel de soude cristallise en lamelles ou prismes.

Le sel neutre de baryte  $(C^{42}H^9Az^2SO^5)Ba + 4\frac{1}{2} H^2O$  est cristallisé: le sel de chaux forme des lamelles dorées peu solubles.

Son isomère, préparé par Griess à l'aide de l'acide métadiazophénylsulfureux, cristallise en aiguilles orange assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Son sel neutre de potasse  $C^{42}H^9Az^2SO^5K$  cristallise en aiguilles, très solubles dans l'eau chaude, assez peu solubles dans l'eau froide.

On connaît deux des trioxazobenzols prévus par la théorie. L'un, décrit par Stebbins, s'obtient au moyen du diazobenzol et de l'acide pyrogallique; il forme de petites aiguilles rouges insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la nitrobenzine et l'acide acétique cristallisable; il teint la soie et la laine en orange. Nous avons préparé son dérivé sulfoconjugué à l'aide de l'acide diazophénylsulfureux et de l'acide pyrogallolsulfureux: il teint la soie en orange foncé, mais il ne couvre pas la fibre.

L'isomère, à l'état sulfoconjugué, a été préparé par Stebbins en combinant l'acide paradiazophénylsulfureux à la phloroglucine. Le sel neutre de soude est orangé, très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; l'acide libre cristallise en aiguilles jaunes, à reflets métalliques, peu solubles dans l'eau, il a pour formule:



En mélangeant des solutions très étendues de 1 molécule phloroglucine,

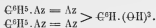
2 molécules nitrate d'aniline et 2 molécules nitrite de potasse, le liquide d'abord clair se trouble, et il se dépose un corps amorphe d'un beau rouge, qu'on redissout dans l'acide sulfurique concentré; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool.

On peut aussi préparer le même produit en mélangeant la phloroglucine avec le sulfate de diazobenzol préparé d'avance; en mélangeant les solutions alcooliques chaudes de 1 molécule phloroglucine et 2 molécules diazoamidobenzol. Le liquide se colore en rouge et se prend en cristaux, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou la benzine.

Ce corps a pour formule :



ou



Il cristallise en lamelles microscopiques brun doré, solubles dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge-rubis.

Il est à remarquer que la phloroglucine, avec le diazobenzol et le diazotoluène, a donné à M. Stebbins des combinaisons renfermant 2 molécules de dérivés diazoïques, tandis que les combinaisons de la phloroglucine avec le diazophénol et l'acide diazophénylsulfureux s'effectuaient molécule à molécule.

Le diazobenzol se combine également aux dérivés du toluène en donnant des dérivés substitués de l'azophényltoluide encore inconnu  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$  et qui peut exister sous deux modifications suivant que le groupe méthylique est placé vis-à-vis de la soudure azoïque dans la position ortho, méta ou para.

L'*amidoazophénylorthotoluide* est peu étudié : il teint les fibres animales en jaune-orange.

Le *diamidoazophényltoluide*, correspondant à la chrysoïdine, a été obtenu par J. H. Stebbins en faisant réagir le nitrate de diazobenzol sur la toluylène-diamine, décrite par M. Hofmann, et renfermant les deux groupes  $\text{AzH}^2$  dans la position méta entre eux, l'un d'eux étant dans la position para vis-à-vis du méthyle; elle est par conséquent l'homologue de la métaphénylène-diamine, qui, comme nous l'avons vu, sert à préparer la chrysoïdine de Witt. Sa formule est donc :  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)(\text{AzH}^2)^2$ . La base libre cristallise en aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Avec l'acide chlorhydrique elle donne, de même que la chrysoïdine, un monochlorhydrate cristallisé en aiguilles orange, solubles en très forte proportion dans l'eau et l'alcool; avec un grand excès d'acide on obtient des aiguilles rouge-écarlate, se décomposant à l'air; on obtient aisément des chlorures doubles; le sel de zinc entre autres forme des aiguilles orange très solubles; le sel de platine, des aiguilles rouges, instables à l'air. Le nitrate, le sulfate et l'oxalate de cette chrysoïdine ressemblent aux sels correspondants de son homologue. Chauffée avec l'acide sulfurique, elle donne un acide sulfoconjugué. Enfin avec l'aniline, elle donne une sorte d'induline, qui se dissout dans l'alcool en violet sale avec fluorescence.

Les *oxyazophényltoluides* sont peu connus.

Le diazobenzol et le paracrésylol donnent un orange clair ; le produit est cristallisé et fond à 108-109 degrés (Mazzara).

Avec le diazobenzol et l'acide sulfoconjugué du crésylol du goudron de houille, on obtient un acide cristallisé en aiguilles brunes à reflet métallique, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, teignant les fibres animales en jaune.

MM. Nöltinger ont combiné le paracrésylol aux acides sulfoconjugués du diazobenzol et du diazoazobenzol.

Avec l'acide diméthylamidobenzoïque (méta), on a un dérivé cristallisé en aiguilles rouges. L'acide métadiéthylamidobenzoïque donne de même des melles rouge-rubis à reflets violets, fusibles à 125 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, produisant avec la baryte et l'argent des sels anhydres et cristallisés.

Le diazobenzol et l'orcine donnent des aiguilles fusibles à 183 d grés, teignant en bel orange, et que l'eau de brome transforme en dérivé dibromé, fusible à 183 degrés.

L'acide *paradiazophénylsulfureux* et l'orcine engendrent un acide cristallisé en petites aiguilles jaune-orange, peu solubles dans l'eau chaude, encore moins solubles à froid. Son sel neutre de potasse renferme deux molécules d'eau de cristallisation.

Le diazobenzol et l'acide benzoïque se combinent en donnant un orange.

L'acide paradiazophénylsulfureux et l'acide salicylique fournissent un dérivé azoïque renfermant l'oxhydride à la place méta et le carboxyle à la place para, vis-à-vis de l'azote ; il forme des aiguilles jaune d'or, assez solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau chaude, encore moins solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther ; il produit deux sortes de sels : des sels acides et des sels neutres, de même que l'acide malique. Le sel acide de baryte cristallise en lamelles microscopiques jaunâtres, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante.

Le diazoamidobenzol et l'acide sulfosalicylique donnent un grenat (Schering, brevet allemand 15117 du 10 décembre 1880).

L'action des acides-phénols sur les dérivés diazoïques a été aussi brevetée par M. Harmsen (Allemagne, H, n° 9112, du 8 septembre 1882). Ce brevet revendique l'emploi des acides oxybenzoïques, oxymétatoluique (1, 3, 4), oxyisophthalique (1, 3, 4) et oxy- $\beta$ -naphtoïque avec la diazobenzine, les diazotoluène, diazoxylène, diazonaphtaline ; enfin il réserve aussi la préparation d'un acide  $\beta$ -oxynaphtoïque sulfoconjugué.

On obtient par exemple un jaune, dérivé du diazobenzol et de l'acide métaoxybenzoïque, de la manière suivante :

Dans une cuve on introduit 20 kilogrammes d'aniline, 200 litres d'eau, puis 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique ; on refroidit avec de la glace et on ajoute 16<sup>kg</sup>,500 de nitrate de soude chimiquement pur, ou une quantité équivalente : on laisse alors couler lentement dans la cuve une solution alcaline de 30 kilogrammes d'acide métaoxybenzoïque dans 150 litres d'eau, en agitant bien, et ajoutant de la soude caustique diluée jusqu'à réaction faiblement alcaline : on filtre et on précipite par le sel marin.

En remplaçant l'acide métaoxybenzoïque par l'acide oxyphénylmétasulfonique (probablement l'acide métaphénolsulfureux), on a un jaune.

Avec l'acide paroxisophtalique (méta), on a un orange.

L'acide  $\beta$ -oxynaphtoïque donne un écarlate. Cet acide est obtenu par l'action de l'acide carbonique sur le  $\beta$ -naphtolate de soude à 280 degrés; on peut le sulfoconjuguer en le dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, puis chauffant à 150 degrés jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve entièrement dans l'eau: le sel de chaux neutre étant assez soluble, on sépare par la chaux l'excès d'acide sulfurique, et on ajoute de l'acide chlorhydrique: il se précipite un sel acide



très peu soluble, même dans l'eau bouillante: par ébullition avec une quantité équivalente de carbonate de soude dissous dans 10 à 15 parties d'eau, on obtient le sel de soude correspondant, qui sert à faire des matières colorantes.

L'acide paradiazophénylsulfureux, avec la méthylidixylidine (Girard et Pabst), fournit un orange-ponceau.

De même que l'azophényltoluide, l'azophénylnaphtalide ne nous est connue que par ses dérivés substitués.

*Lamidoazobenzolnaphtaline*, résultant de la combinaison du diazobenzol avec la naphtylamine,  $C^{10}H^5Az^2$ :  $AzC^{10}H^5AzH^2$ , a été décrite par Weselsky et R. Benedikt; la liqueur, mélange de sulfate de diazobenzol et de  $\alpha$ -naphtylamine, se remplit en peu de temps d'aiguilles microscopiques, constituées par le sulfate de la nouvelle base  $(C^{10}H^{13}Az^2)^2SO^4H^2 + 4H^2O$ , que l'on fait cristalliser dans l'alcool; ce sel perd son eau à 110 degrés; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, qu'il colore en rouge-carmin, insoluble dans l'éther. Si on le traite par l'ammoniaque, on obtient un précipité jaune-brun, qu'on rassemble sur un filtre; on le lave, on le soumet à la presse, on le sèche et on le fait cristalliser dans la benzine; on a la base pure.

Son acide sulfoconjugué se prépare avec le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique et l' $\alpha$ -naphtylamine; on termine la réaction à l'ébullition. L'acide libre forme des aiguilles microscopiques d'un brun violacé, peu solubles dans l'eau. Ces sels cristallisent bien; leur solution est colorée en orange par les alcalis et en rouge-magenta par les acides. Le sel de soude se vend sous le nom de brun d'orseille.

Le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique, avec la méthylidinaphtylamine, donne un orangé-rouge (Girard et Pabst).

Le diazobenzol et l' $\alpha$ -naphtol forment deux dérivés azoïques isomères, cristallisés, solubles dans les alcalis en brun, et dont l'un est très soluble dans l'alcool et fusible à 166 degrés, l'autre peu soluble dans le même dissolvant et fusible à 175 degrés.

On les prépare facilement en versant la solution de diazobenzol préparée avec les proportions que nous avons indiquées page 2, dans une solution alcaline de 20 parties de naphtol; on rend alcalin, si c'est nécessaire, par un peu d'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur soit complètement homogène. Les acides précipitent le dérivé azoïque en brun; et par le sel marin on peut précipiter son sel de soude.

L'acide *métadiazophénylsulfureux* et l' $\alpha$  naphтол donnent un acide  $\text{SO}^3\text{H C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH}$ , cristallisé en lamelles très petites et noirâtres, qui, écrasées sur un verre de montre, paraissent mordorées par réflexion et violettes par transmission; elles sont assez solubles dans l'eau et l'alcool chauds, peu solubles dans ces dissolvants froids; l'éther ne les dissout pas.

Son isomère, préparé au moyen du  $\beta$ -naphтол, se sépare de ses solutions, par addition d'acide chlorhydrique, sous la forme d'une huile brun-rougeâtre, qui se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline. L'eau et l'alcool le dissolvent en quantité notable, même à froid; l'éther ne le dissout presque pas. Broyé sur un verre de montre, il paraît mordoré par réflexion, comme son isomère, et rouge par transmission. Sels de baryte  $(\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{SO}^4)^2\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$ , est très peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise en écailles orange à reflets dorés, par le mélange de la solution aqueuse bouillante de l'acide avec du chlorure de baryum.

L'acide *paradiazophénylsulfureux* donne avec les deux naphтоls deux matières colorantes très employées.

L'une, vendue sous le nom d'orangé 1, de tropéoline 000 n° 1, est le sel de soude de l'acide obtenu avec l' $\alpha$ -naphтол; on le prépare dans les laboratoires en dissolvant 40 grammes d'acide sulfanilique et 20 grammes de carbonate de soude dans 3 litres d'eau; on ajoute la solution de 20 grammes de nitrite de soude pur dans 80 centilitres d'eau, puis 24 grammes d'acide sulfurique étendu de 80 centilitres d'eau, on agite bien et on fait couler le liquide en filet mince dans une solution de 33 grammes  $\alpha$ -naphтол et 26 grammes potasse caustique en plaques avec 2 1/2 litres d'eau non calcaire, en agitant vivement. En saturant par le sel marin, on précipite le sel de soude de l'acide azoïque qu'on recueille sur un filtre et qu'on fait recristalliser dans le moins d'eau possible. Ce sel forme de longues aiguilles orange, assez solubles dans l'eau; un excès d'alcali fait virer la solution au rouge-cramoisi; l'acide sulfurique le colore en violet, que l'addition d'eau fait passer au rouge, puis à l'orange; l'acide libre cristallise en lamelles modernes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud; le sel de chaux est insoluble.

En opérant dans les mêmes conditions avec le naphтол  $\beta$ , on a le sel de soude d'un acide azoïque isomère du précédent, qui constitue l'orangé II, tropéoline 000 n° 2, ou mandarine: c'est une poudre cristalline orange-ponceau, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. L'acide libre cristallise en aiguilles rouges très fines, solubles dans l'eau chaude. Les acides font virer au jaune, puis au rouge la solution de ce sel; aussi l'a-t-on proposé comme réactif pour l'alcalimétrie; les bases n'ont pas d'action. L'acide sulfurique concentré développe avec ce produit une nuance rouge-pourpre. L'étain et l'acide chlorhydrique décomposent cet acide azoïque en acide sulfanilique et  $\alpha$ -amido- $\beta$ -naphтол. Le sel de chaux est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble à froid; le sel de baryte est insoluble.

Trois autres isomères ont encore été obtenus en combinant au diazobenzol (à l'état de nitrate) les acides sulfoconjugués des naphтоls. L'acide  $\alpha$ -naphтол-sulfureux donne un acide azoïque cristallisé en fines aiguilles. L'acide  $\beta$ -naphтол- $\alpha$ -sulfureux a donné également, entre les mains de M. Witt, un acide azoïque

qui constituait la tropéoline 0000, et dont la fabrication a dû être abandonnée à cause de son prix de revient trop élevé. Enfin l'acide  $\beta$ -naphтол- $\beta$ -sulfureux a fourni à M. Griess un troisième isomère qui cristallise en aiguilles brunes à reflets dorés, assez peu solubles dans l'eau et l'alcool, et dont le sel de baryte  $(C^{16}A^{11}Az^2SO^4)^2Ba$  est peu soluble dans l'eau.

M. Iwan Lewinstein a breveté en Angleterre (n° 623, du 15 février 1879) la fabrication de produits orange par la combinaison des diazobenzol, diazotoluène et diazoxylène avec les acides  $\alpha$  ou  $\beta$ -naphтolsulfureux en solution alcaline; il se forme deux isomères, que l'on sépare en faisant digérer le précipité obtenu avec quatre fois son poids d'alcool à 80-90 pour 100, ou d'esprit de bois, et 10 pour 100 d'ammoniaque; un produit rougeâtre reste insoluble, et il se dissout un orange qu'on récupère par évaporation du dissolvant.

*Dérivés disulfoconjugués.* — En opérant comme il a été dit plus haut, avec l'acide  $\beta$ -naphтол- $\beta$ -sulfureux et le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique, acidulant au bout de quelque temps par l'acide acétique et décomposant à l'ébullition par le chlorure de baryum, on obtient le sel de baryte  $C^{16}H^{10}Az^2S^2O^7Ba + 7\frac{1}{2}H^2O$ , cristallisé en aiguilles fines, peu solubles dans l'eau bouillante, et dont l'acide sulfurique sépare l'acide azoïque libre, cristallisé, orange, soluble dans l'eau et l'alcool et qui a pour constitution :



Un isomère renfermant les deux groupes sulfoconjugués dans le noyau naphтолique, est vendu par MM. Meister, Lucius et Brüning à Höchst, sous le nom d'orangé G; on le prépare, aux termes du brevet allemand (1), en dissolvant 5 parties d'aniline dans 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20 degrés Baumé et 100 kilogrammes d'eau, refroidissant et ajoutant 4-5 kilogrammes de nitrite de potasse pur; puis on verse la solution dans un mélange de 200 litres d'eau, 10 kilogrammes d'ammoniaque à 10 pour 100 et 20 kilogrammes de naphтoldisulfite G de soude (voy. 2<sup>e</sup> partie); la matière colorante se sépare alors, et on peut la purifier par redissolution et précipitation par le sel marin. Le sel de soude est très soluble dans l'eau chaude. L'acide sulfurique donne une coloration orange, qui persiste dans la dilution.

Enfin M. Meldola a décrit un acide trisulfoconjugué (2) qu'il prépare ainsi : il traite 10 parties d'acide sulfanilique par 20 parties d'eau, 4 parties de nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique; et verse le mélange dans la solution de 19 parties de  $\beta$ -naphтoldisulfite de soude et 150 parties d'eau; il neutralise par l'ammoniaque et il précipite le contenu par du sel marin. Le sel de soude ainsi obtenu est orange et très soluble dans l'eau; l'acide libre est également soluble et forme des lamelles orange. Il a pour formule :



(1) Brevet du 24 avril 1878, n° 3229.

(2) Brevet anglais du 10 mai 1879, n° 1861. M. Meldola spécifie comme son invention la production de dérivés azoïques, au moins trois fois sulfoconjugués, résultant de la combinaison d'un acide diazoïque sulfoconjugué avec un phénol quelconque disulfoconjugué.

M. C. Liebermann, à Berlin, a breveté (Allemagne, L, n° 1668, du 25 février 1882) l'action de l'anisol et de ses dérivés sulfoconjugués sur le diazobenzol et ses homologues, les diazonaphtalines, le diazoanisole, le diazoazobenzol et ses homologues, et leurs dérivés sulfoconjugués; une première addition revendique les dioxyanthracènes donnant des rouges et des bruns; et par une deuxième addition sont réservés l'hydrure d'anthrol, ses dérivés sulfoconjugués, ainsi que ceux de l'anthramine et de son hydrure.

Parmi les dérivés substitués du diazobenzol, il n'a guère été utilisé que le diazonitrobenzol, dérivé de la nitraniline (1).

La nitraniline, préparée par l'acétanilide, est transformée par la voie habituelle en dérivé diazoïque, dont l'action sur les différentes substances suivantes donne des matières colorantes rouges, orange ou jaunes.

*Rouge naphthionique.* — On l'obtient par le mélange du diazonitrobenzol avec son équivalent d'acide naphthionique (naphtylamine sulfureux) dissous dans un excès de soude caustique. La couleur est précipitée par le sel marin et constitue le sel de soude. On peut le transformer en sel de chaux, en le décomposant par le chlorure de calcium, et le sel de chaux, traité par l'acide sulfurique, puis l'ammoniaque, donnera le sel d'ammoniaque.

*Orangés.* — On les obtient en mélangeant, en présence de glace, la solution de diazonitrobenzol et celle d'un des deux naphthols dans la soude caustique. La combinaison est insoluble dans l'eau, mais peut être solubilisée par la sulfoconjugaion. On peut les rendre solubles immédiatement, en remplaçant les naphthols par leurs acides sulfoconjugués.

*Jaunes.* — Un de ces jaunes est la combinaison du diazonitrobenzol avec le phénol (dissous dans la soude) ou les phénolsulfites. Ces combinaisons se présentent comme celles des naphthols, et leurs caractères sont très voisins. La résorcline fournit également un jaune doué d'un grand pouvoir tinctorial.

De même, la diphenylamine donne une combinaison jaune.

D'après le brevet, les autres nitranilines seraient également utilisables.

Le diazophénol a été utilisé dans la préparation des dérivés azoïques. En mélangeant des solutions étendues de nitrate de paradiazophénol et de phloroglucine, on obtient un précipité cristallin, rouge-brun, formé de deux corps isomériques  $(OH)C_6H_4.Az^2.C_6H_2(OH)^3$  ou  $C^{12}H^{10}Az^2O^4$ , que l'on sépare au moyen de l'alcool bouillant, et qu'on purifie par des cristallisations répétées dans la benzine.

Le produit soluble dans l'alcool renferme 3 molécules d'eau de cristallisation, qu'il ne perd pas encore à 120 degrés; il est soluble dans l'acide sulfurique et les alcalis en brun-orange.

Le produit insoluble dans l'alcool est anhydre et se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur cerise; l'eau le précipite de cette solution, et les alcalis le dissolvent avec une couleur rouge.

(1) Roussin et Poirrier, brevet français, n° 127 221; brevet allemand, n° 6715, du 19 novembre 1878.



La paroxybenzolazonaphtylamine  $\Theta\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az} : \text{Az} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^6 \cdot \text{AzH}^2$  se prépare à l'aide du diazophénol et de l' $\alpha$ -naphtylamine, de la même manière que l'amidoazobenzolnaphthaline; elle cristallise en aiguilles orange, fondant à 170 degrés; elle renferme 3 molécules d'eau de cristallisation; elle en perd 2 dans le vide sec en devenant brune; la troisième molécule persiste encore à 100 degrés. Son sulfate  $(\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Az}^3\text{O})^2\text{H}^2\text{SO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$  devient anhydre à 120 degrés, et forme des aiguilles vertes, solubles en bleu dans l'alcool, en bleu-violet dans l'acide acétique étendu, insolubles dans l'eau.

Les dérivés diazoïques des nitrophénols sont peu étudiés, sauf celui de l'acide picramique (diazodinitrophénol). M. Griess a pris deux brevets que nous allons résumer.

*Brevet anglais.* — Le brevet provisoire revendique les dérivés diazoïques correspondant aux nitrophénols chlorés, bromés, iodés, nitrés, sulfoconjugués, carboxylés, que l'on combine aux phénols en présence des alcalis ou autrement; les phénols cités sont le phénol, les crésylols, les naphthols, la résorcine et l'orcine, employés tels quels ou avec des substitutions de chlore, de brome, d'iode, ou de groupes nitrés, sulfoconjugués ou carboxylés.

Le brevet définitif mentionne comme donnant les meilleurs résultats, l'acide picrique, le dinitrocrésylol, le dinitrophénol, et son dérivé monochloré, l'acide mononitrophénolsulfureux, et ses dérivés chlorés, bromés et iodés, enfin l'acide nitrosalicyclique et son dérivé sulfoconjugué; et comme phénols, le phénol, le crésylol, l'orcine et la résorcine, les deux naphthols et la dioxynaphthaline, avec leurs acides mono- et disulfoconjugués.

Par exemple, l'acide picrique est converti en acide picramique à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque, ou par tout autre procédé. Pour 20 livres de cet acide, on prend 10 gallons d'eau, puis on ajoute 11 livres d'acide chlorhydrique de densité 1,18; on mélange et on verse peu à peu, en agitant, la solution de 7 livres de nitrite de soude dans 10 gallons d'eau; on laisse reposer jusqu'à ce que le dérivé diazoïque soit obtenu. Ce dérivé est ensuite traité par une solution de 9 1/2 livres de phénol et 5 livres de soude caustique dans 20 gallons d'eau. La matière colorante est ensuite précipitée par addition d'acide chlorhydrique.

On obtient un produit analogue en remplaçant le phénol par le crésylol.

La résorcine et l'orcine donnent de même des nuances marron et chocolat; les proportions sont de 11 livres de résorcine ou 12,4 livres d'orcine.

On prépare une couleur pourpre en ajoutant le diazodinitrophénol à la solution, maintenue alcaline, de 14,5 livres de  $\beta$ -naphtol; on a un produit plus soluble en remplaçant le naphtol par une quantité équivalente de son acide sulfoconjugué, préparé à 100 degrés; dans ce cas, on précipite la couleur par du sel.

Avec le nitrophénolsulfite de potasse, décrit par MM. Kolbe et Gaupe, pris dans la proportion de 20 livres environ, on a également un acide amidé; le meilleur réducteur est l'étain avec l'acide chlorhydrique; on enlève ensuite l'étain par le zinc ou l'hydrogène sulfuré, et on fait agir l'acide azoteux: l'acide diazoïque qui en dérive est ajouté par fractions à une solution de 11,2 livres de naphtol dissous dans 10 gallons d'eau et 4 livres de soude caustique; il faut

maintenir la liqueur alcaline. La couleur est précipitée par l'acide chlorhydrique, lavée et transformée en sel de soude, ou en laque d'alumine ou d'étain ; on a ainsi des nuances rouge-cramoisi.

*Brevet allemand.* — Il revendique les dérivés diazoïques suivants :

Diazonitrophénol, diazonitrobromophénol, diazodichlorophénol, diazonitrocrésylol, acides diazophénolsulfureux, orthodiazophénolsulfureux, diazochlorophénolsulfureux, diazobromophénolsulfureux, diazoiodophénolsulfureux, diazocrésylolsulfureux, l'acide diazosalicylique et son dérivé sulfoconjugué.

Et comme phénols : le phénol, le crésylol du goudron de houille, l' $\alpha$  et le  $\beta$ -naphtol et leurs dérivés sulfoconjugués, la résorcine, l'orcine, la dioxynaphtaline et son dérivé sulfoconjugué.

Chaque terme de la première série peut donner avec chacun des termes de la seconde une nouvelle matière colorante : les dérivés du phénol, du crésylol, de la résorcine et de l'orcine sont jaunes ou bruns, et ceux des naphtols bruns, violets ou rouges. Dans tous les cas, on opère à équivalents égaux, en refroidissant, versant le dérivé diazoïque dans le phénol, et maintenant la liqueur constamment alcaline. La combinaison ne s'opère pas en présence des acides minéraux, mais l'acide acétique ne lui est pas nuisible.

Il faut laisser la réaction se compléter pendant au moins une heure. Dans la plupart des cas la couleur se précipite à l'état de sel alcalin ; sinon il faut la précipiter par le sel ou par un acide.

Nous avons nous-même, avant que les résultats de M. Griess fussent rendus publics (1), étudié les dérivés du diazodinitrophénol obtenu avec l'acide picrique, et nous avons constaté les résultats suivants :

Avec l'acide gallique, on a un brun jaune, qui devient plus foncé si l'on remplace l'alcali par la triméthylamine pendant la combinaison ;

Avec l'alizarine-sulfite de soude, un brun vert ;

Avec le rosaniline-sulfite de soude, un brun grenat ;

Avec le trichlorophénol, une sorte de brun rouge ;

Avec l'oximidonaphtol, un brun ;

Avec les dérivés sulfoconjugués de la résorcine et de la diméthylrésorcine, un beau rouge grenat.

La méthyldiphénylamine donne un brun orange en présence des alcalis, et un brun mordoré en solution dans l'acide acétique.

Enfin nous avons obtenu un grenat assez beau en faisant réagir le diazodinitrophénol sur la résorcine dissoute dans l'acétate de soude : le produit est soluble à l'eau chaude et teint, sans mordant, la soie et la laine en grenat brun ; malheureusement il ne teint pas uni, et la couleur dégorge au foulonnage.

M. Griess a breveté en France (n° 128 564) les dérivés du diazoanisole, qui donne les couleurs suivantes :

Avec la métaphénylène-diamine, un brun ou puce jaunâtre ;

— la résorcine, un orange ;

— le naphtol, un rouge orseille,

1 Girard et Pabst, brevet français, n° 123 094, du 9 mars 1878 ; addition.

ainsi que le dérivé diazoïque de l'éther méthylique du naphthol, qui produit avec le naphthol un rouge.

MM. Meister, Lucius et Brüning ont également breveté (Allemagne n° 7217, du 3 décembre 1878) les dérivés diazoïques des phénols, des naphthols et des éthers phénoliques, tels que l'anisol, le phénéthol, etc. Tandis que les diazo-phénols donnent des couleurs rouges, leurs éthers donnent des rouges et des violets, et les éthers des naphthols des violets rouges.

Par exemple, la *coccinine* est la combinaison du diazoanisole avec le  $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -disulfite de soude (sel R) : son sel de chaux est assez soluble dans l'eau chaude. Son isomère, préparé au moyen du sel G, offre peu d'intérêt.

Enfin la Badische Anilin-Soda-Fabrik a breveté en Allemagne (n° 12 451, du 3 janvier 1879), l'action des dérivés diazoïques des éthers phénoliques, sulfo-conjugués ou non, sur les amines et les phénols : le brevet mentionne l'anisol, le phénéthol, le phénate d'amyle, les éthers méthyliques, etc., des crésyloles et des naphthols. Ainsi avec ces dérivés diazoïques et les naphthols, on a des rouges et des violets. Pour préparer, par exemple, une couleur écarlate, on dissout 10 kilogrammes d'anisidine (amidoanisole) dans 200 litres d'eau et 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique; on y ajoute 5<sup>kg</sup>,610 de nitrite de soude; la solution ainsi obtenue du chlorhydrate de diazoanisole est versée dans une solution alcaline de 15<sup>kg</sup>,200 de  $\beta$ -naphtholsulfite de soude; à l'aide du sel marin, on précipite le rouge d'anisol. L'éther méthylique de l'amidonaphthol donne des violets.

On peut aussi se servir des acides sulfoconjugués de l'anisol, obtenus avec l'amidoanisole et l'acide sulfurique, ou avec l'acide anisolsulfureux que l'on nitre et qu'on réduit ensuite; avec le  $\beta$ -naphthol et ses dérivés sulfoconjugués, on a des rouges cochenille.

Le ponceau G est obtenu ainsi, par l'acide sulfoconjugué de l'anisidine et le  $\beta$ -naphthol; à l'état de sel de soude, il forme une poudre cristalline écarlate, se colorant en rouge par l'acide sulfurique et assez soluble dans l'eau chaude. Le sel de chaux est peu soluble.

**Dérivés du toluène.** — Les dérivés du diazotoluène sont peu nombreux.

Le paradiazotoluène se combine à l'aniline en donnant un homologue de l'amidoazobenzol :



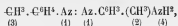
dont la base forme des aiguilles jaunes à reflets bleus, fusibles à 147 degrés. Le chlorhydrate cristallise en petites tables rhombiques, rose rouge.

L'orthotoluidine, traitée par l'acide azoteux, se transforme en une huile brune, épaisse, qu'on lave à l'eau, puis à la soude faible, enfin qu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique pas trop concentré; par le refroidissement, celui-ci laisse déposer des lamelles argentées, qu'on décompose par l'ammoniaque; il se sépare une huile qui se solidifie bientôt et qu'on fait recristalliser dans l'alcool. La base a pour formule :



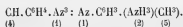
Cet orthoamidoazotoluène est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il fond à 100 degrés et cristallise en lamelles brillantes jaunes, à reflets bleus. Le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et cristallise en tables allongées, épaisses; il donne un chloroplatinate  $(C^{14}H^{15}Az^3.HCl)^3PtCl^4$ , assez stable, formant des lamelles brunes : le sulfate est peu soluble dans l'eau.

La métatoluidine fournit également un isomère :



qui à l'état de base forme des aiguilles jaunes fusibles à 80 degrés.

La paratoluidine donne un dérivé amidoazoïque qui a pour formule :



M. Nölting, qui a signalé cette première anomalie à la règle de la parasubstitution, considérée jusque-là comme immuable, a préparé ce composé en dissolvant le paradioamidotoluène dans 3 fois son poids de paratoluidine pure, fondue à 40 degrés au bain-marie, puis ajoutant 1/3 de partie de chlorhydrate de paratoluidine. On chauffe ensuite le mélange en ayant soin de ne pas dépasser 60 degrés : il faut huit à dix heures pour 500 grammes de diazoamidotoluène. Quand une tête, traitée par l'acide chlorhydrique et chauffée, ne dégage plus d'azote, on arrête l'opération, on ajoute assez de soude pour saturer l'acide du chlorhydrate, et on distille la paratoluidine avec la vapeur d'eau. Le résidu d'amidoazotoluène brut est dissous dans l'alcool et précipité par l'acide chlorhydrique concentré; le chlorhydrate décomposé par la soude ou l'ammoniaque donne la base que l'on fait cristalliser dans l'alcool ou l'éther acétique.

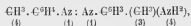
La base,  $C^{14}H^{15}Az^3$ , cristallise de l'alcool en paillettes jaunes, de l'éther acétique en aiguilles rouges; les deux formes fondent à 118°,5. Elle est presque insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, la benzine.

Le chlorhydrate se précipite quand on fait passer du gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique concentrée de la base. Il se présente sous la forme de cristaux blancs, solubles en vert dans l'alcool et le phénol. L'anhydride acétique donne un dérivé acétylé, cristallisé en aiguilles jaune-orangé, fusibles à 157 degrés.

L'acide sulfurique fumant le transforme en dérivé disulfoconjugué, peu soluble dans l'eau acide, soluble dans l'eau pure, et cristallisé en aiguilles violettes; il teint les fibres animales en jaune-orangé. Les sels sont solubles; le sel de baryte séché à 130 degrés est anhydre. L'acide nitreux le transforme en un dérivé diazoïque, qui, avec le  $\beta$ -naphтол ou le  $\beta$ -naphтоlsulfite, donne un ponceau soluble.

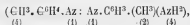
Les agents réducteurs transforment cet amidoazotoluène en paratoluidine et en orthocrésylène-diamine, ce qui justifie la formule donnée plus haut.

Le paradiazotoluène produit avec l'orthotoluidine un isomère des précédents :



fusible à 127-128 degrés, et dont le chlorhydrate forme des aiguilles rouge-cinabre à reflets bleu d'acier.

Avec la métatoluidine, le paradiazotoluène forme un cinquième amidoazotoluène,



fusible à 127 degrés.

M. Hofmann a préparé un homologue de la chrysoïdine, au moyen du paradiazotoluène et de la métacrésylène-diamine fusible à 99 degrés. Le composé a pour formule :



Il cristallise en aiguilles orange, groupées en étoiles et fusibles à 183 degrés; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Le chlorhydrate  $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{Az}^4 \cdot \text{HCl}$  se présente sous la forme de belles aiguilles rouges; il est aussi colorant que la chrysoïdine et pourrait la remplacer.

Le parazotoluène-phénol a été préparé en chauffant le nitrosophénol avec l'acétate de paratoluidine; il forme des prismes rouge-orange fusibles à 151 degrés, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther.



Le parazotoluène-résorcine fond à 187 degrés et ressemble entièrement à l'azobenzol-résorcine. Avec le paradiazotoluène il donne un mélange de deux isomères fusibles à 255 degrés et 201 degrés.

La phloroglucine et le paradiazotoluène ont fourni entre les mains de MM. Weselsky et Benedikt l'homologue du dérivé que nous avons vu à propos du diazobenzol. Ce composé  $(\text{GH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}^2)^2 \cdot \text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})^3$ , ou  $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}^3$ , cristallise en aiguilles fines, un peu plus rouges que le dérivé phénylique; l'acide sulfurique les dissout avec une couleur cramoisie. C'est une matière colorante orange très riche et très belle.

Les mêmes auteurs ont préparé le parazotoluène-naphtylamine, de la même manière que l'azobenzol-naphtylamine. La base libre,  $\text{C}^{17}\text{H}^{15}\text{Az}^3$ , cristallise en lamelles rouge-rubis, fusibles à 145 degrés. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et la benzine. Son sulfate  $(\text{C}^{17}\text{H}^{15}\text{Az}^3)^2\text{H}^2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$

forme des aiguilles bleu d'acier, qui perdent leur eau à 105 degrés et deviennent vertes; sa solution alcoolique est cramoisie.

Le diazotoluène, avec l'acide métaoxybenzoïque, donne un jaune; avec l'acide oxymétatoluïque, un orangé; avec l'acide  $\beta$ -oxynaphtoïque, un rouge.

Nous avons mentionné plus haut le brevet de M. Lewinstein (p. 62).

Avec le diazoorthotoluène sulfoconjugué, on a obtenu les matières colorantes suivantes :

- Avec le naphthol  $\alpha$ , un rouge ponceau;
- le naphthol  $\beta$ , un jaune;
- la diphenylamine, un jaune éclatant;
- l'aniline, les toluidines, les xylidines, un jaune;
- le phénol, un jaune;
- les phénylène-diamines, un jaune brun;
- la dinaphtylamine et la naphtylaniline, un rouge;
- l'acide méthylamidophénylsulfureux, un rouge orangé.

Le brevet réserve en général les dérivés diazoïques des toluidines, xylidines et homologues supérieurs (France, n° 127 220; Angleterre, n° 4490 du 6 novembre 1878; Allemagne, n° 29 190 du 7 février 1879).

Le diazonitrotoluène est réservé avec le diazonitrobenzol (p. 63).

M. Wallach a réussi à obtenir des dérivés azoïques des phénylènes-diamines dans lesquelles un seul groupe  $AzH^2$  est attaqué; pour cela il prépare le dérivé monoacétylé, qu'il traite par l'acide azoteux; il a ainsi un dérivé diazoïque dont on peut faire des dérivés azoïques. Par exemple, l' $\alpha$ -ortho-paracrésylène-diamine fusible à 99 degrés, de la série des métadiamines, traitée de la sorte, et son dérivé diazoïque étant combiné au phénol, on a des lamelles jaune d'or, fusibles à 252 degrés, et de la formule:  $C^6H^3C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{Az}^2H^2C^2H^3O \\ \text{Az}^2C^6H^4OH \end{smallmatrix}$ , qui, bouillies avec 20 parties d'acide chlorhydrique, donne le dérivé amidé en éliminant le résidu acétylé; on a ainsi des aiguilles jaune-brun, fusibles à 172 degrés.

Ce nouveau dérivé, ayant un groupe  $AzH^2$ , peut encore donner un dérivé diazoïque, lequel peut se combiner aux phénols.

Le dérivé  $C^6H^3C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{Az}^2H^2C^2H^3O \\ \text{Az}^2C^6H^4OH \end{smallmatrix}$  du  $\beta$ -naphthol fond à 275 degrés.

L'acétométaphénylène-diamine donne de même :

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}^2H^2C^2H^3O \\ \text{Az}^2C^6H^4OH \end{smallmatrix}$ , poudre rouge-brique, fusible à 208 degrés en se décomposant;

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}^2H^2 \\ \text{Az}^2C^6H^4OH \end{smallmatrix}$  écailles jaune-brun, fusible à 168 degrés;

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}^2C^6H^4OH \\ \text{Az}^2C^6H^4OH \end{smallmatrix}$  poudre brun foncé, soluble dans la soude caustique.

**Dérivés du xylène.** — MM. Meister, Lucius et Brüning possèdent en Allemagne par leur brevet (n° 3229, du 24 avril 1878), déjà cité, la fabrication d'un ponceau superbe, que son éclat et sa pureté de nuance ont fait préférer généralement à la cochenille, et qui dérive du diazoxylène.

**Ponceau R.** — On dissout, par exemple, 6<sup>kg</sup>,500 de xylydine dans 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20 degrés Baumé et 100 kilogrammes d'eau, et en refroidissant on ajoute 4<sup>kg</sup>,500 de nitrite de potasse pur. Cette solution est ensuite versée dans une solution de 20 kilogrammes de naptoldisulfite de soude R avec 200 kilogrammes d'eau et 10 kilogrammes d'ammoniaque à 10 pour 100; la couleur se précipite sous la forme d'une pâte rouge foncé. On la purifie par redissolution et précipitation à l'aide de sel, puis on la sèche : le produit commercial constitue le sel de soude ou de potasse, sous forme de poudre rouge foncé, qui teint la laine et la soie comme la cochenille, et résiste comme elle au lavage et à la lumière. Le sel de soude est très soluble et donne avec l'acide sulfurique une couleur rouge qui change peu par la dilution. Le sel de chaux est soluble dans l'eau bouillante.

**Ponceau RR.** — En employant de la même manière l'amidoéthylxylène(1), on obtient une couleur qui teint la laine et la soie en un rouge plus beau et aussi pur que la cochenille, un peu plus bleu que le R. On prépare de même un ponceau RRR.

**Ponceau G.** — L'amidoéthylxylène est transformé comme il est dit plus haut en dérivé diazoïque, que l'on traite, exactement comme il est dit, par le naptoldisulfite G; il se forme ainsi un ponceau jaune.

Le diazoxylène figure dans les brevets de la méthylnaphtylamine (Martius) et de M. Levinstein, et le diazonitroxylène dans celui de MM. Roussin et Poirrier.

L'acide sulfosalicylique produit, avec le diazométaxylène un rouge magenta (E. Schering, brevet allemand du 10 décembre 1880, n° 15 117).

Le diazoxylène forme des orange avec les acides métaoxybenzoïque, oxytoluïque, oxyisophtalique; un écarlate avec l'acide  $\beta$ -oxynaphtoïque.

Le diazocumène donne les mêmes nuances (Harmsen, p. 59).

Les acides  $\beta$ -naptoldisulfureux R et G engendrent avec le *diazoozoxylène* des grenats ou *bordeaux* (Farbwerke, à Höchst, brevet allemand, n° 1468, du 1<sup>er</sup> septembre 1882); pour les préparer, on met en suspension 200 litres d'eau, 50 kilogrammes d'amidoazoxylène, et, en remuant, on ajoute 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21 degrés Baumé, et 12 kilogrammes de nitrite de soude; la solution est introduite peu à peu dans 200 litres d'eau renfermant

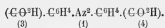
(1) Il paraît que cet amidoéthylxylène, ou cumidine, se prépare en chauffant sous pression la xylydine avec l'alcool éthylique et l'acide chlorhydrique, comme on fait pour la méthylaniline, mais à des températures telles, vers 280 degrés, que la transposition du radical alcoolique se fasse au profit du noyau benzénique. On prépare de la même manière des dérivés méthylés des xylydines.

La *Actien-gesellschaft für Anilinfabrikation* à Berlin a breveté (n° 725, du 30 juin 1882) une cumidine cristallisée qu'elle obtient par le même procédé, en chauffant en autoclave à 280 degrés des chlorhydrates de xylydine avec l'alcool méthylique. On transforme le chlorhydrate brut en nitrate, qui est peu soluble; on en sépare les bases, que l'on fractionne; la portion qui distille à 225-245 degrés est soumise au froid; les cristaux, essorés, constituent une cumidine bouillant à 235 degrés, fondant à 62 degrés, et qui donne, par elle-même ou à l'état sulfoconjugué, des dérivés diazoïques transformables en matières colorantes.

60 kilogrammes de  $\beta$ -naphtholdisulfite R ou G, ou leur mélange, et 14 kilogrammes d'ammoniaque à 24 degrés Baumé; on précipite la couleur formée par le sel marin.

**Dérivés des acides.** — Parmi les dérivés des acides aromatiques, nous avons déjà mentionné (brevet Griess, p. 61) l'acide diazosalicylique et son acide sulfoconjugué.

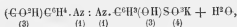
L'acide métadiazobenzoïque a fourni avec la diphenylamine, la résorcine, le naphтол et l'acide benzoïque, des orange peu intéressants (Ch. Gundelach et Pabst). Il est à remarquer que cette combinaison d'acide métadiazobenzoïque avec l'acide benzoïque donne un acide azobenzoïque dyssymétrique :



Un an après, M. Griess a repris l'étude des dérivés de cet acide.

Le phénol lui a donné une combinaison cristallisée en aiguilles ou lamelles rougeâtres, fusibles à 220 degrés, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante: le sel de baryte a pour formule  $(\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^2\text{O}^3)^2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ , et se dissout assez bien dans l'eau et l'alcool bouillants.

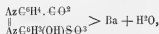
En combinant l'acide métadiazobenzoïque avec l'acide orthophénolsulfureux en solution alcaline, puis ajoutant de l'acide acétique, on obtient des cristaux jaune clair du sel acide de potasse :



assez solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide.

L'acide correspondant cristallise en aiguilles microscopiques groupées en grains brun-rouge, très solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool et l'eau froids, à peu près insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Le sel acide de baryte est peu soluble et anhydre. Le sel neutre de baryte :



se présente sous l'aspect de cristaux jaune foncé, peu solubles.

L'acide métadiazobenzoïque et la diméthylaniline fournissent un composé orange en mamelons agglomérés.

L'acide diméthylamidométabenoïque forme une combinaison insoluble, brun-rouge, passant rapidement à l'état cristallin, et douée de propriétés tinctoriales très prononcées.

L'acide métadiazobenzoïque et la résorcine donnent un dérivé azoïque cristallisé en aiguilles brun-rouge, à reflets violets, très soluble dans l'alcool qui le laisse déposer sous la forme de lamelles brun-jaune; par la chaleur, il détone légèrement en laissant du charbon.

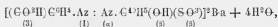
Le  $\beta$  naphтол produit de même une combinaison fusible à 235 degrés, cristallisée



en aiguilles ou lamelles jaune-orangé avec légers reflets dorés, très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid et l'éther, presque insolubles dans l'eau même bouillante. L'acide sulfurique les dissout avec une coloration rouge, qui devient violet-rouge en couches épaisses; l'addition d'eau le précipite.

Le sel de potasse  $(\text{GO}^2\text{K})\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}:\text{Az}.\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH} + 2\text{H}^2\text{O}$  forme des aiguilles ou lamelles rouges, très solubles dans l'eau bouillante. Le sel de baryte  $(\text{C}^{17}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3)^2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  est très peu soluble et cristallise en aiguilles microscopiques rouge-écarlate.

Son acide sulfoconjugué s'obtient avec l'acide  $\beta$ -naphtolsulfureux: il teint la soie et la laine en orange; il cristallise en aiguilles ou lamelles brun-rouge à légers reflets mordorés, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, insolubles dans l'éther. Son sel acide de baryte :



est peu soluble et cristallise en aiguilles.

En ajoutant de l'acide métadiazobenzoïque à une solution de  $\beta$ -naphtol-disulfite de soude ou de potasse, additionnée d'un peu d'ammoniaque, on a un liquide orange foncé, qu'on étend d'eau au bout de quelque temps, qu'on acidule fortement par l'acide chlorhydrique et qu'on précipite par le chlorure de baryum à l'ébullition. Le sel acide qui cristallise est récolté sur un filtre, lavé, mis en suspension dans l'eau et traité par la quantité nécessaire d'acide sulfurique étendu; après digestion, on filtre et on évapore le liquide. Il laisse un résidu jaune et faiblement cristallin d'un acide, très soluble dans l'eau et l'alcool froids, insoluble dans l'éther et l'acide chlorhydrique; il teint les fibres animales en orange-ponceau. Son sel acide de baryte :



est rouge amorphe. Le sel neutre :



forme des aiguilles microscopiques rouges.

En combinant l'acide diazosulfobenzoïque et l'acide  $\beta$ -naphtol- $\alpha$ -disulfureux, on a un acide tétrabasique, cristallisé en aiguilles orange brillantes, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Le sel acide de baryte :

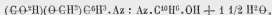


cristallise en aiguilles jaunes très peu solubles dans l'eau. Le sel neutre :



est tout à fait insoluble dans l'eau.

L'acide diazoanisique donne également avec le  $\beta$ -naphтол un acide :



qui fond par la chaleur, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement en petites aiguilles ou lamelles; l'éther, la benzine et le chloroforme le dissolvent à peine. Il produit avec l'acide sulfurique concentré une coloration rouge-sang. Son sel de baryte :



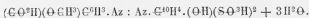
est rouge et peu soluble.

L'acide diazoanisique et l'acide  $\beta$ -naphтolsulfureux donnent une combinaison qui, précipitée de sa solution par l'acide chlorhydrique, se présente sous la forme de petites aiguilles brunes, à reflets mordorés quand on les pulvérise; cet acide se dissout dans l'eau pure, qu'il colore en rouge-écarlate; il est peu soluble dans l'alcool et à peine dans l'éther; il colore la laine et la soie en bel écarlate. Son sel de baryte acide :



cristallise en aiguilles rouge foncé, qui perdent leur eau à 130 degrés en devenant brunes.

L'acide  $\beta$ -naphтол- $\alpha$  disulfureux fournit un composé analogue qui cristallise en petites aiguilles brun-rouge ou noires, prenant par la pulvérisation des reflets mordorés, et qui, humectées d'eau, deviennent rouge-sang. Cet acide, séché dans l'air sec, a pour formule :



Il est plus soluble dans l'eau et l'alcool que l'acide monosulfoconjugué; les nuances qu'il donne sont plus rouges avec une pointe de bleu. L'éther ne le dissout pas. Son sel acide de potasse,  $\text{C}^{18}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{O}^4(\text{SO}^3\text{K})^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ , forme des cristaux rouge foncé, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud.

L'acide diazoéthylsalicylique avec le  $\beta$ -naphтол et ses dérivés sulfoconjugués, forme des rouges écarlates d'une grande beauté, qui, de même que les combinaisons méthyliques analogues, paraissent offrir un intérêt industriel considérable.

M. Griess décrit enfin la combinaison d'acide diazohippurique et de  $\beta$ -naphтол, cristallisée en aiguilles orange, peu solubles dans l'alcool chaud, insolubles dans l'eau et l'éther; la chaleur les décompose.

La maison Meister, Lucius et Brüning a pris un brevet (Allemagne, n° 15 250, du 22 janvier 1881) pour la préparation de matières colorantes par l'action des  $\beta$ -naphтoldisulfites sur les acides aromatiques diazoïques. On obtient des couleurs rouges par l'action des deux  $\beta$ -naphтoldisulfites (R et G) sur les dérivés diazoïques des éthers méthylés ou éthylés des acides aromatiques: par exemple, on traite 16<sup>gr</sup>,500 de paramidobenzoate d'éthyle par le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique, et on verse le dérivé diazoïque ainsi obtenu dans la solution alcaline de 35 kilogrammes  $\beta$ -naphтол- $\alpha$ -disulfite de soude (sel R). La couleur se

dépose à l'état de poudre jaune-rouge, qu'on purifie par dissolution et précipitation à l'aide de sel. Les paradiazocinnamates d'éthyle et de méthyle donnent des rouges, les diazo- $\beta$ -naphthoates donnent des grenats rouges, tandis que les diazo- $\alpha$ -naphthoates produisent des grenats plus bleuâtres.

**Dérivés de la naphthaline.** — La *diazonaphtaline*, dérivée de l' $\alpha$ -naphtylamine, la seule connue il y a encore deux ans dans l'industrie, donne également des dérivés azoïques colorants.

L' *$\alpha$ -amido-azonaphtaline* se forme soit en combinant l' $\alpha$ -diazonaphtaline et l' $\alpha$ -naphtylamine, ou mieux en dissolvant 6 1/2 parties de chlorhydrate de naphtylamine dans une quantité suffisante d'eau tiède, laissant refroidir et ajoutant peu à peu une solution de 1 partie de potasse caustique avec 1 1/2 partie de nitrite de potasse. L'amidoazonaphtaline se précipite sous la forme de flocons bruns, qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave et qu'on dissout dans l'alcool; on fait bouillir et on ajoute de l'acide chlorhydrique; le chlorhydrate qui cristallise est récolté sur un filtre et lavé à l'alcool froid. La base s'obtient en traitant le sel purifié par un alcali.

L'amidoazonaphtaline a porté successivement les noms d'azonaphtylamine, de nitrosonaphtylène, d'amidodinaphtylimide et surtout d'azodinaphtyldiamine.



Elle se prépare en grand pour la fabrication du rouge de Magdala ou induline naphthalique; on la prépare comme il est dit plus haut.

On l'obtient également en oxydant la naphtylamine par le stannate de soude.

L'amidoazonaphtaline est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud, la benzine et l'éther; elle cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 180 degrés. Elle a pour formule :



Le chlorure de benzoyle la transforme en benzamidoazonaphtaline, peu soluble dans l'alcool bouillant et l'éther.

Ses sels sont cristallisables; l'alcool les dissout et se colore en violet. Ils donnent avec l'acide sulfurique ou les acides forts une coloration violette.

La diamidoazonaphtaline, analogue à la chrysoidine, a été obtenue par Stebbins, en mélangeant molécules égales de nitrate de diazonaphtaline et de  $\beta$ -naphtène-diamine: le produit, précipité par l'ammoniaque, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ses sels sont bruns: l'acide sulfurique les dissout avec coloration bleue. Le chlorhydrate  $\text{C}^{40}\text{H}^{16}\text{Az}^4\text{HCl}$  ou  $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^4\text{HCl}$  est peu soluble dans l'eau et fournit avec l'alcool une solution d'un beau brun.

De l'acide  $\alpha$ -naphtylamine-sulfureux dérive également un composé diazoïque susceptible de se combiner aux composés aromatiques.

Avec le phénol, il produirait, d'après M. Lauth (Rapport sur la classe 47, Exposition de 1878), le jaune de Philadelphie.

L'acide orthophénolsulfureux a fourni à Stebbins une combinaison très soluble dans l'eau et cristallisée en aiguilles rouge-brun.

La résorcine lui a donné de même un dérivé, l'acide résorcine-azonaphtylsulfureux dont la solution aqueuse est brun-rouge.

La diazonaphtaline et la résorcine engendrent un composé fusible vers 200 degrés, soluble dans les alcalis, et qui, avec le diazobenzol, donne un dérivé à deux groupes azoïques sur le noyau benzénique de résorcine; celui-ci fond à 153 degrés.

M. Percy Frankland a préparé la combinaison d' $\alpha$ -diazonaphtaline avec l'acide salicylique.

L' $\alpha$ -naphтол fournit une poudre rouge-cramoisi, qui se laisse bien sulfoconjuguer (Frankland).

Mais la principale application de la diazonaphtaline est la fabrication d'un magnifique grenat, qui se vend sous plusieurs modifications plus ou moins sulfoconjuguées de la forme type, combinaison d' $\alpha$ -diazonaphtaline avec le  $\beta$ -naphтол.

D'après M. Lauth, le *rouge Amélie* appartiendrait à ce type. Ce produit est depuis longtemps remplacé, dans la maison Poirrier, par la *roccelline*, combinaison de l'acide diazonaphtylsulfureux avec le  $\beta$ -naphтол. La *rubidine*, la *rauracienne*, l'*orseilline* n° 3, etc., sont des matières analogues ou des mélanges.

Le meilleur produit se prépare avec l'acide naphionique proprement dit, ou acide  $\alpha$ -naphtylamine- $\alpha$ -sulfureux. En le traitant par l'acide azoteux, puis versant ce dérivé diazoïque dans une solution alcaline de  $\beta$ -naphтол, il se forme une solution grenat, dont les acides précipitent un corps très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'éther; l'alcool froid le dissout en proportion notable et, si l'on fait bouillir cette solution et qu'on l'additionne d'acide chlorhydrique, on obtient de petites aiguilles rouge-brun, qui par la division donnent une poudre rouge-sang. L'acide sulfurique produit une coloration violette.

Le sel de soude est très soluble dans l'eau chaude et se colore en rouge-violet sale par la lessive de soude en excès. Le sel de baryte est cristallisé et peu soluble (Griess). Le sel de chaux est insoluble.

La  $\beta$ -naphtylamine donne un produit analogue, mais de nuance beaucoup plus jaune.

La Badische-Anilin-und-Soda-Fabrik a pris un brevet (Allemagne, n° 5411, du 12 mars 1878), qui comprend la préparation générale de l'oxyzonaphtaline et des dérivés sulfoconjugués; ce brevet mentionne les cinq méthodes suivantes :

1° La naphtylamine est transformée en dérivé diazoïque, en mélangeant la solution de son chlorhydrate avec du nitrite de soude; on verse la liqueur dans une solution étendue et refroidie de l'un des deux naphтоls dans un alcali. Le précipité est lavé, séché et traité par le double de son poids d'acide sulfurique à 20 pour 100 d'anhydride, au bain-marie; on transforme l'acide sulfoconjugué en son sel de soude.

2° On verse le chlorure de diazonaphtaline dans la solution froide et très alcaline de naphтоlsulfite ou de naphтоldisulfite. On a de la sorte un acide oxyzonaphtaline mono- ou disulfureux.

3° L'acide naphtylamine-sulfureux est transformé en dérivé diazoïque que l'on combine avec l'un ou l'autre des naphtols. Le meilleur résultat est obtenu avec l'acide naphtionique.

4° L'acide naphtylamine-sulfureux est transformé en dérivé diazoïque, lequel est traité par un naphtolmonosulfite.

5° Dans toutes ces méthodes on peut remplacer le naphtol par la dioxynaphthaline ou ses dérivés sulfoconjugués. Les produits sont très nombreux.

MM. Meister, Lucius et C<sup>ie</sup>, dans le brevet où ils mentionnent leurs deux naphtoldisulfites R et G (n° 3229, du 24 avril 1878), décrivent deux dérivés de l'oxynaphthaline; en faisant réagir le chlorhydrate de diazonaphthaline sur le sel R et G, on obtient les produits auxquels ils donnent respectivement le nom de *Bordeaux* R ou G.

La maison Baeyer (Farbenfabriken à Elberfeld) (brevet allemand 20 402, du 30 mars 1882) a combiné à l'acide  $\alpha$ -diazonaphthaline-sulfureux l'acide  $\beta$ -naphtol- $\alpha$ -monosulfureux dont elle avait breveté déjà la préparation (brevet 18 027). On met en suspension 22,3 kilogrammes d'acide naphtionique dans 500 litres d'eau et 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique, et on ajoute peu à peu 7 kilogrammes de nitrite de soude. On laisse couler la liqueur dans une solution maintenue constamment alcaline de 50 kilogrammes  $\beta$ -naphtol- $\alpha$ -sulfite de soude et 200 litres d'eau; on a ainsi un rouge écarlate.

L'acide diazonaphtyl-sulfureux donne avec la dixylidine un rouge ponceau; on obtient des nuances analogues avec la plupart des monamines secondaires aromatiques, diphénylamine, dicrésylamine, et leurs dérivés méthylés, éthylés ou benzylés (Ch. Girard et Pabst).

Enfin un brevet allemand (n° 10 797, du 18 mars 1880) mentionne un nouvel acide naphtylamine-disulfureux (voy. 1<sup>re</sup> partie), qui, transformé en dérivé diazoïque engendre les matières colorantes suivantes:

- Avec la diphénylamine, un brun orange;
- la naphtylamine, un violet brun;
- le phénol, un orange jaune;
- la résorcine, un rouge orange;
- le  $\beta$ -naphtol, un rouge ponceau;
- l' $\alpha$ -naphtol, un rouge un peu plus foncé;
- les éthers des phénols, des bruns violets et bruns.

Les couleurs préparées avec les acides sulfoconjugués des phénols sont solubles à l'eau.

La diazonaphthaline fournit des écarlates avec les acides métadiazobenzoïque et oxytoluïque, un ponceau avec l'acide oxyisophtalique et un rouge-cerise avec l'acide  $\beta$ -oxynaphtoïque (Harmsen, p. 59).

Enfin la Farbfabrik (Brönner) de Francfort a breveté récemment (Allemagne, F., 1402, n° du 4 juillet 1882), la préparation de deux nouveaux acides  $\beta$ -naphtylamine-sulfureux obtenus en chauffant l'acide  $\beta$ -naphtolsulfureux de Schæffer avec l'ammoniaque à l'état naissant sous pression; ces acides, séparés par leur différence de solubilité, puis transformés en dérivés diazoïques, donnent avec l'acide  $\alpha$ -naphtol-sulfureux un rouge violet, ou un rouge-sang presque

brun avec l'acide soluble; on a des rouges violets, écarlates, ou des jaunes avec les phénols, les oxyphénols, les naphthols  $\alpha$  et  $\beta$  et leurs dérivés sulfoconjugués.

La roccelline tétrasulfoconjuguée vient d'être brevetée par la Farbwerke (Meister, Lucius et Brüning), Höchst (F.W., n° 1357, du 25 mai 1882), en combinant l'acide diazonaphthylsulfureux à l'acide  $\beta$ -naphtholtrisulfureux : on traite 22,3 parties d'acide  $\alpha$ -naphthylamine-sulfureux par 25 parties d'acide chlorhydrique à 21 degrés, 230 parties d'eau et 6,9 parties de nitrite de soude pur; dans le mélange on fait couler lentement une solution de 50 parties de naphtholtrisulfite de chaux dans 250 parties d'eau et 20 parties d'ammoniaque à 24 degrés Baumé. Il se forme ainsi une matière colorante rouge.

Cet acide  $\beta$ -naphtholtrisulfureux, mélange de plusieurs isomères, se prépare en ajoutant 1 partie de naphthol à 4-5 parties d'acide sulfurique à 20 pour 100 d'anhydride, et chauffant à 140-160 degrés jusqu'à ce qu'une tâte prélevée sur la masse se dissolve dans l'ammoniaque avec une fluorescence d'un vert pur, et que le diazoxylène, dans cette solution alcaline, ne produise aucune coloration immédiate. On arrête alors la réaction et on transforme l'acide sulfoconjugué brut en sel de chaux, puis de soude.

On obtient des jaunes orangés, rouges et violet-rouge par la combinaison du même acide avec le diazobenzol et son dérivé sulfoconjugué, le diazoxylène, le diazochloranisol, la diazonitrobenzine, la diazosulfonaphtaline, le diazoazobenzol et ses dérivés méthylé et sulfoconjugué, les éthers des acides diazobenzofique et diazocinnamique.

Le brevet revendique spécialement la préparation des acides  $\beta$ -naphtholtrisulfureux et leurs combinaisons avec les dérivés diazoïques de l' $\alpha$  ou de la  $\beta$ -naphthylamine sulfoconjuguée, de l'amidoazobenzol et de ses dérivés sulfoconjugués, en tant que le procédé suivi pour la préparation de ces couleurs n'est pas protégé déjà par les brevets n° 4186, 7694 et 9384.

La quinoléine, étant une base tertiaire, ne peut donner de dérivés diazoïques; mais, comme elle renferme un noyau aromatique, elle pourrait se combiner au diazobenzol, par exemple; la possibilité de former des composés azoïques est indiquée dans un brevet de la Farbwerke, à Höchst (Allemagne, F.W., n° 1424, du 26 juillet 1882), à propos de la méthylquinoléine.

La maison Martius (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation à Berlin) a breveté (Allemagne, n° 21 178, du 26 février 1882) une série de matières colorantes obtenues avec l'anthrol, son dérivé sulfoconjugué, son hydrure et celui du dérivé sulfoconjugué, et les  $\alpha$ - et  $\beta$ -oxyanthrols, combinés aux diazobenzol et ses homologues, diazonaphtaline, diazoanisol et dérivé sulfoconjugué, acide diazozanthramine-sulfureux et son hydrure, diazoazobenzol et ses homologues, et leurs dérivés mono- et disulfoconjugués.

Nous avons réuni en un tableau les dérivés azoïques connus, les plus importants au moins, car, comme on vient de le lire, les termes des brevets sont souvent peu précis et leur interprétation est délicate :

## DÉRIVÉS AZOÏQUES CONNUS

Diazobenzol . . . . .	avec	aniline.
—	—	éthylaniline.
—	—	diphénylamine.
—	—	métaphénylène-diamine.
—	—	phénol.
—	—	acide orthophénolsulfureux.
—	—	acide picrique.
—	—	résorcine.
—	—	acide pyrogallique.
—	—	orthotoluidine.
—	—	orthoparacrésylène-diamine.
—	—	paracrésylol.
—	—	orcine.
—	—	acide benzoïque.
—	—	acide métoxybenzoïque.
—	—	acide métamidobenzoïque diméthylé et diéthylé.
—	—	acide sulfosalicylique.
—	—	acide paroxymétatoluique.
—	—	acide paroxyisophtalique.
—	—	$\alpha$ -naphtylamine.
—	—	$\alpha$ -naphtol.
—	—	acides $\alpha$ - et $\beta$ -naphtolsulfureux.
—	—	acide $\beta$ -naphtoldisulfureux.
—	—	acide $\beta$ -naphtolique.
Acide paradiazophénylsulfureux . . . . .	—	aniline.
—	—	diméthylaniline.
—	—	diphénylamine.
—	—	méthyldiphénylamine.
—	—	métaphénylène-diamine.
—	—	phénol.
—	—	orthonitrophénol.
—	—	résorcine.
—	—	méthylrésorcine.
—	—	acide pyrogallolsulfureux.
—	—	phloroglucéine.
—	—	orcine.
—	—	paracrésylol.
—	—	acide $\alpha$ - et $\beta$ -naphtulolsulfureux.
—	—	acide salicylique.
—	—	méthyldixylidine.
—	—	$\alpha$ - et $\beta$ -naphtol.
—	—	acide $\beta$ -naphtol- $\beta$ -sulfureux.
—	—	acides $\beta$ -naphtoldisulfureux $\alpha$ et $\beta$ .
—	—	méthyldinaphtylamine.
Acide métadiazophénylsulfureux . . . . .	—	phénol.
—	—	résorcine.

Diazobromobenzol.....	avec	bromaniline.
Diazonitrobenzol.....	—	nitraniline.
Diazonitrotoluène et diazonitroxylène....	—	diphénylamine.
—	—	phénol et dérivé sulfoconjugué.
—	—	$\alpha$ et $\beta$ -naphtol.
—	—	acide $\alpha$ -naphtylamine-sulfureux.
Paradiazophénol.....	—	phloroglucéine.
—	—	naphtylamine.
Diazodinitrophénol.....	—	phénol.
—	—	méthylidiphénylamine.
—	—	crésylol.
—	—	résorcine.
—	—	méthylrésorcine et dérivé sulfoconjugué.
—	—	orcine.
—	—	$\beta$ -naphtol.
—	—	méthylnaphtol.
—	—	amidoazonaphtaline.
—	—	acide gallique.
—	—	céruléine.
—	—	éosine.
—	—	acide alizarine-sulfureux.
—	—	acide anthraquinone-sulfureux.
—	—	acide rosaniline-sulfureux.
—	—	acide phtalique.
—	—	phtalimide.
—	—	oximidonaphtol.
—	—	acide pierique.
—	—	acide picramique.
—	—	trichlorophénol.
Dérivés substitués des diazophénols.....	—	phénols et leurs dérivés substitués.
Diazoanisol.....	—	métaphénylène-diamine.
—	—	résorcine.
—	—	naphtol.
Diazochloranisol.....	—	acide naphtholsulfureux.
Paradiazotoluène.....	—	aniline.
—	—	toluidines ortho, méta et para.
—	—	métacrésylène diamine.
—	—	phénol.
—	—	phloroglucine.
—	—	$\alpha$ -naphtylamine.
—	—	acides métoxybenzoïque, métoxyoylique, $\beta$ -oxynaphtoïque.
Orthodiazotoluène.....	—	orthotoluidine.
Acide orthodiazocrésylsulfureux.....	—	$\alpha$ - et $\beta$ -naphtol.
—	—	diphénylamine.
—	—	aniline.
—	—	phénol.
—	—	phénylène-diamine.
—	—	naphtylaniline.
—	—	acide méthylamidophénylsulfureux.



Métadiazotoluène.....	avec	métatoluidine.
Acide métadiazobenzoïque.....	—	acide benzoïque.
—	—	diphénylamine.
—	—	résorcine.
—	—	$\alpha$ - et $\beta$ -naphtol.
—	—	phénol.
—	—	acide orthophénolsulfureux.
—	—	diméthylaniline.
—	—	acides $\beta$ -naphtolsulfureux et disulfureux.
Acide diazobenzoïque sulfoconjugué.....	—	acide $\beta$ -naphtol- $\alpha$ -sulfureux.
Acide diazosalicylique.....	—	phénols en général.
Acide diazosalicylique éthylé ou méthylé.	—	$\beta$ -naphtol.
—	—	acide $\beta$ -naphtolsulfureux.
Acide diazoanisique.....	—	$\beta$ -naphtol.
—	—	acide $\beta$ -naphtolsulfureux.
Acide diazohippurique.....	—	$\beta$ -naphtol.
Acide diazocinnamique.....	—	acide naphtoltrisulfureux.
Dérivé diazoïque des acides aromatiques et éthers en général.....	—	acides $\beta$ -naphtoldisulfureux.
Diazoxyène.....	—	acide naphtolsulfureux.
—	—	acides $\beta$ -naphtoldisulfureux.
—	—	méthylnaphtylamine.
Métadiazoxyène.....	—	acide sulfosalicylique.
—	—	acides métoxybenzoïque, oxyisophtalique, $\beta$ -oxynaphtoïque.
Diazocumène.....	—	acides $\beta$ -naphtoldisulfureux.
—	—	acides métoxybenzoïque, oxyisophtalique, $\beta$ -oxynaphtoïque.
Diazoazobenzol.....	—	phénol.
—	—	$\beta$ -naphtol.
—	—	acides $\beta$ -naphtolsulfureux.
—	—	— et homologues.
—	—	— et phénols divers.
Acides diazoazobenzolsulfureux.....	—	$\beta$ -naphtol et dérivés sulfoconjugués.
Diazoazoxyène.....	—	acides $\beta$ -naphtoldisulfureux.
Diazonaphtaline.....	—	$\alpha$ -naphtylamine.
—	—	$\beta$ -naphtène-diamine.
—	—	$\alpha$ - et $\beta$ -naphtol.
—	—	acide salicylique.
—	—	acides $\beta$ -naphtolsulfureux.
—	—	dioxynaphtaline.
—	—	dixylidine.
—	—	acide métoxybenzoïque.
—	—	acide oxyisophtalique.
—	—	phénols divers.
—	—	acide $\beta$ -oxynaphtoïque.
Acides diazonaphtylsulfureux.....	—	diphénylamine.
—	—	phénol.
—	—	acide orthophénolsulfureux.
—	—	résorcine.

Acid s diazonaphtylsulfureux.....	avec	éthers des pnénois.
—	—	naphtylamine.
—	—	$\alpha$ - et $\beta$ -naphtol.
—	—	acides $\beta$ -naphtolsulfureux.
Nouveaux acides diazonaphtylsulfureux...	—	phénols en général.
Diazométhylnaphtol .....	—	naphtol.

---



# OBSERVATIONS

SUR

## L'INDUSTRIE DES DÉRIVÉS AZOÏQUES

---

La fabrication, par les nitrites, des dérivés azoïques n'exige aucun outillage spécial ; il faut des cuves et des filtres-presse.

Les cuves peuvent être en grès ou en bois doublé de plomb. Il faut éviter le cuivre et le zinc, qui donnent, avec la plupart de ces dérivés, des laques assez solubles dans l'eau chaude pour gêner la teinture ; le fer donne également des laques de couleur terne et rabattue, qui sont encore plus redoutables que les précédentes, en dénaturant les nuances.

Les filtres-presse usités en industrie peuvent se grouper en deux systèmes différents, suivant que l'alimentation se fait par le centre ou par le haut du plateau. Les planches 1 et 2 représentent ces deux modèles.

La planche 2 renferme aussi le dessin d'un petit modèle de filtre-presse de laboratoire, construit par le maison Wegelin et Hübner à Halle. Dans la figure 2, le filtre est associé à une pompe qui aspire directement le liquide : les cadres sont de 1, 2 et 3 centimètres d'épaisseur, sur une surface de 4 décimètres carrés. La figure 3 représente le même filtre combiné avec un monte-jus de 16 litres de capacité et une pompe à air ; un robinet permet ensuite de faire arriver de l'eau sous pression pour laver les gâteaux. Les deux modèles se font en fer et en bronze.

Nous avons décrit, en même temps que les brevets, les procédés suivis pour la préparation des dérivés azoïques ; on fait réagir ensemble un dérivé amidé, de l'acide chlorhydrique et du nitrite de soude pur, et le chlorhydrate du dérivé diazoïque obtenu est versé dans la solution alcaline du phénol ou de l'acide sulfoconjugué que l'on veut combiner.

Nous croyons cette méthode préférable à celle qui consiste à verser la solution alcaline dans celle du diazobenzol ; celui-ci, se trouvant en excès, peut se combiner au dérivé azoïque formé d'abord, en donnant des dérivés dits tétrazoïques, dans le genre du rouge de Biebrich, qui renferment deux corps diazoïques soudés bout à bout.

On peut considérer la combinaison comme immédiate en présence des alcalis; il est quelquefois utile, avec des corps peu solubles, de laisser la réaction se compléter quelques heures, mais avec un acide diazosulfoconjugué et un phénol, dès que l'alcali est ajouté en quantité suffisante, la réaction est terminée. Il est généralement inutile de chercher avec le tournesol si l'on a mis assez d'alcali; le moindre excès de ce dernier est indiqué par la production d'une mousse très fine, corrélative de la décomposition d'une très petite quantité du dérivé diazoïque. Nous avons toujours remarqué que le gaz qui se dégageait avait une odeur très faible d'isocyanure ou d'acide cyanhydrique.

La formation des dérivés azoïques a aussi lieu en présence d'alcool avec addition d'alcali. Nous avons trouvé que les acétates alcalins pouvaient fort bien remplacer l'alcali dans ces réactions, et qu'ils se combinaient pour la plupart aux composés azoïques formés en donnant des produits insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude. Ainsi, en mélangeant une solution de résorcine avec du diazodinitrophénol bien lavé, et ajoutant de l'acétate de soude, on voit sur-le-champ se développer une magnifique couleur grenat qui renferme de l'acétate de soude combiné. La présence de l'acide acétique libre ne gêne en rien la formation de la matière colorante, ainsi que M. Griess l'a signalé dans son brevet, et, à la même époque, nous nous sommes servis de l'acide acétique à divers degrés de concentration, comme dissolvant et agent intermédiaire entre les dérivés diazoïques et certaines bases, la diphenylamine, par exemple, qui sont entièrement insolubles dans l'eau et les alcalis.

Dans la plupart des cas, on observe la formation de deux ou plusieurs isomères, que l'on peut séparer par l'alcool, l'ammoniaque ou la soude étendue. Bien que l'on n'ait pas signalé de différence dans leur composition, nous croyons que bien souvent cette anomalie est le fait d'une réaction incomplète ou d'une réduction que la théorie n'a pas encore expliquée, et qui est cependant manifeste : on peut l'éviter jusqu'à un certain point en arrêtant la réaction par un grand excès d'acide, dès que le dégagement de gaz apparaît, ou en faisant intervenir des oxydants convenables, par exemple un excès de nitrite.

Nous avons proposé (1), pour remplacer les nitrites dans un grand nombre de cas, les cristaux de chambres de plomb ou sulfate acide de nitrosyle, que l'on prépare facilement par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique ou de l'acide hypoazotique sur l'acide sulfurique, ou encore par la combustion du soufre et du salpêtre humide. On peut faire agir l'acide nitrosylsulfurique sur le dérivé amidé dissous dans l'acide sulfurique ou acétique, puis précipiter par l'eau et recueillir l'acide ou le phénol diazoïque, ou bien l'on mélange dans une cornue en fonte les cristaux de cet acide avec leur poids environ de sel marin, et on distille à basse température en dirigeant le chlorure de nitrosyle ainsi formé dans la solution refroidie du dérivé amidé. C'est le procédé le plus commode pour obtenir l'amidoazotoluène, qui, préparé par les nitrites, renferme toujours un peu d'amidoazobenzol, en perdant à l'état d'acides cyanhydrique et carbonique une partie de son méthyle par suite de l'élévation locale de température.

(1) Brevet français, n° 123 034, du 9 mars 1870; allemand, n° 6034, du 17 décembre 1878; et anglais.

Les vapeurs nitreuses peuvent aussi, dans les laboratoires, servir à préparer des composés azoïques; on n'a essayé encore leur application industrielle que dans la fabrication de l'amidoazobenzol. Nous avons indiqué, à propos du diazobenzol, les procédés recommandés par l'éminent M. Lunge pour obtenir l'acide azoteux: celui-ci est mélangé d'air et dirigé dans une colonne composée de segments, que l'on assemble et qui renferment des claies sur lesquelles est étalé le chlorhydrate d'aniline; dès que la réaction est complète, on change les claies, on lave à l'eau pour enlever l'excès de sel non attaqué, et l'on emploie le chlorhydrate d'amidoazobenzol, insoluble ou à peu près, à la fabrication des industries. Ajoutons que cet appareil n'a pas donné partout de bons résultats.

L'élévation de température, dont nous parlions plus haut, et que l'on ne peut éviter dans l'action des nitrites sur l'aniline, les toluidines et la xylydine, oblige les fabricants à employer la glace pendant la plus grande partie de l'année (1); il est nécessaire de suppléer à l'insuffisance de la production naturelle par la glace artificielle, produite soit par l'ammoniaque, soit par l'acide sulfureux.

Ce dernier système a déjà été décrit par M. Sorel (t. V, p. 79). Nous nous contenterons, par conséquent, de décrire le procédé à l'ammoniaque, système Carré, perfectionné par MM. Mignon et Rouart (pl. III et IV).

L'appareil se compose d'une chaudière chauffée à la vapeur par un serpentín et qui porte à sa partie supérieure des plateaux *p, p, p*, reliés entre eux, qui constituent le *rectificateur*. Le couvercle porte une soupape de sûreté à la tubulure n° 1, et au n° 2 le tube qui ramène le liquide riche. En 3 est le tuyau de dégagement qui amène le gaz au liquéfacteur.

Le *liquéfacteur* B renferme des serpentins réunis par les deux collecteurs en fer que l'on voit sur les planches. Le collecteur supérieur porte deux purgeurs, le collecteur inférieur conduit le gaz liquéfié dans le récipient C. La figure 2, pl. IV, représente la manière dont les serpentins sont mis en communication avec les collecteurs.

L'eau qui sert à la condensation du gaz arrive au fond de la bache, et son débit est réglé par un robinet. Un trop-plein puise cette eau à la partie supérieure et la conduit ensuite au bas du vase G.

Le *récipient de gaz liquéfié* C est formé d'un vase en fer forgé, fermé par un couvercle en fonte, muni d'une tubulure latérale 12, par laquelle arrive le gaz liquéfié, et d'un bossage n° 13, par lequel passe le tuyau qui mène le liquide au congélateur D. Il porte latéralement un tube de niveau.

L'*échangeur* F contient deux serpentins, que traverse le liquide pauvre de la chaudière, arrivant par le tube 8, 9, 10, et sortant par 21, 22; tandis que le liquide riche, arrivant par le tube 30-31, circule autour des serpentins et retourne à la chaudière par le tube 7-6-5-2.

La figure 2 montre la disposition des joints.

Le *complément de l'échangeur* G, renferme un serpentín relié à l'échangeur par le tube 21-22, et un vase à absorption par le tube 23-24. Un trop-plein,

(1) L'emploi direct de la glace peut être évité en faisant passer dans les cuves à réaction des serpentins reliés directement avec les appareils frigorifiques.

placé sur le côté de la bêche G, écoule au dehors l'eau qu'il reçoit du liqéfacteur.

La pompe H porte une boîte à deux clapets, pour l'aspiration et le refoulement, la tubulure de foulement se relie à l'échangeur par le tuyau 30-31 ; celle d'absorption est reliée au vase à absorption par le tuyau 32-29-28.

La bride 32 est percée dans son épaisseur d'un trou taraudé muni d'un ajutage en fer, destiné à remplir l'appareil en puisant, au moyen d'un tube de caoutchouc, l'ammoniaque dans les touries. On enlève ensuite l'ajutage et on visse à sa place le bouchon en faisant joint au moyen d'une rondelle placée sous la tête.

Le corps de pompe porte à sa partie supérieure une tubulure latérale qui communique par un petit tuyau à la tubulure latérale de la boîte à clapets 32-29.

Le piston à anneaux métalliques est mû par une bielle et un arbre portant un volant, qui reçoit le mouvement du moteur.

La boîte à étoupes renferme, en guise d'étoupes, des rondelles en caoutchouc lubrifiées avec un mélange de glycérine et d'huile.

Le vase à absorption E est formé d'un cylindre en tôle à faisceau tubulaire, boulonné sur un socle en fonte.

Du bas du vase, au centre, part un tuyau se raccordant avec le collecteur de la bêche complémentaire du congélateur au joint n° 25 ; la tubulure rivée sur la paroi du vase est reliée à celle d'aspiration de la pompe par le robinet h et le tube (n° 29-32).

Un tuyau placé dans l'intérieur du vase et dans le bas traverse la paroi pour se relier avec le serpentín du complément d'échangeur par le robinet distributeur et le tube (n° 24-23).

La plaque tubulaire du dessus a au centre le joint n° 20 et porte deux purgeurs ; la plaque tubulaire du dessous a un joint au centre n° 15, servant au montage de la soupape de retenue du tuyau d'arrivée de gaz du congélateur.

Le socle en fonte forme réservoir, il porte une tubulure munie d'un robinet servant à régler l'écoulement de l'eau ayant passé dans le faisceau tubulaire.

Le petit tube X est destiné à recevoir un manomètre.

Le congélateur D et le refroidisseur d'eau D' sont disposés dans des baches reliées l'une à l'autre ; elles forment deux capacités n'ayant aucune communication.

Entre les baches et leur enveloppe en bois, pour éviter le réchauffement, il existe un vide qui doit être rempli par un corps non conducteur, tel par exemple (et de préférence à tout autre) que la sciure de bois desséchée.

La bache du congélateur contient des serpentins qui traversent la paroi commune aux deux baches et se relient, branche à branche, aux serpentins du refroidisseur d'eau. Les extrémités du serpentín refroidisseur sont emmanchées dans un collecteur en fer, la tubulure du collecteur traverse le fond de la bache et est reliée au vase à absorption par le tube (n° 25-20).

Le joint d'emmanchement des tubes dans le collecteur est exactement le même qu'au liqéfacteur.

Le joint du passage des tubes dans la paroi est représenté sur la planche IV ainsi que les robinets.

Les serpentins du congélateur se terminent par de petits tubes aboutissant à une double bride sur laquelle se trouve le robinet *a* du gaz liquéfié. Cette bride doit être placée bien horizontalement.

L'agitation dans le congélateur est faite par une roue à ailettes placée au fond de la bûche et une transmission portant deux poulies, l'une fixe, l'autre folle, recevant le mouvement du moteur.

*Robinet.* — Sur le parcours des tuyaux numérotés, qui servent à réunir entre eux les différents organes dont nous venons de donner la description, se trouvent plusieurs robinets dont voici la nomenclature :

- a.* Robinet réglant l'écoulement du gaz liquéfié dans le congélateur ;
- c.* Robinet réglant l'écoulement du liquide pauvre ;
- d.* Robinet de rentrée du liquide riche ;
- e.* Robinet de départ du liquide pauvre ;
- h.* Robinet d'aspiration de la pompe ;
- i.* Robinet de la pompe.

En outre le manomètre de la chaudière et celui du vase à absorption sont munis chacun d'un robinet.

Les joints entre deux brides devront être faits avec des feuilles de caoutchouc de 1 à 1 1/2 millimètre d'épaisseur, et de préférence des feuilles contenant intérieurement un morceau de toile.

*Emplissage de l'appareil.* — Il se fait avec de l'ammoniaque qui doit marquer 25 à 28 degrés Cartier, soit 27 à 29 degrés Baumé.

On laisse libre le joint n° 1 sur la chaudière et les tubes de raccord des manomètres.

On verse l'ammoniaque par la tubulure n° 1, jusqu'à ce qu'elle arrive au bas du niveau dans la chaudière, ou bien on l'aspire par la pompe comme nous l'avons indiqué. On fait ensuite fonctionner la pompe, qui prendra le liquide du vase à absorption et le refoulera dans l'échangeur ; on continuera de verser et de pomper jusqu'à ce que le liquide arrive dans la chaudière, ce qui se voit de suite au niveau.

On fait ensuite les joints des manomètres, ainsi que ceux n° 1, 3 et 4.

*Fonctions des organes.* — Avant d'aller plus loin, demandons-nous quelles sont les fonctions des organes que nous venons de grouper les uns à côté des autres, suivant les prescriptions qui précèdent.

Pour bien s'en rendre compte, il faut se rappeler :

1° Que le gaz ammoniac se dissout dans l'eau en forte proportion et avec une énergie énorme, pourvu qu'il ne soit pas mélangé avec l'air. La chaleur a la propriété de décomposer cette solution en en chassant le gaz ;

2° Que le gaz ammoniac se liquéfie sous une pression de 10 à 11 atmosphères à la température de 25 à 30 degrés centigrades ;



3° Que l'évaporation du liquide ainsi obtenu se fait en produisant un froid considérable.

Dans la chaudière A nous avons mis une solution ammoniacale concentrée qui se décompose par la chaleur.

A mesure qu'elle perdra son gaz, elle deviendra de plus en plus lourde et tombera, de sorte que le liquide qui contient le moins de gaz ammoniac sera au fond de la chaudière, le gaz dégagé montera à la surface du liquide et s'échappera par le tube (3-4) qui l'amènera au liquéfacteur.

Suivons le gaz dans son parcours, nous reviendrons plus tard sur le liquide appauvri.

*Trajet du gaz.* — Le gaz arrivé au liquéfacteur B s'y accumule en produisant une pression qui amène bientôt sa liquéfaction. On le voit alors couler sous forme de liquide dans le réservoir C. Si l'on ouvre le robinet *a*, il s'élancera dans le congélateur par le tube (13-14) où, n'étant plus soumis à la pression qui le tenait liquéfié, il se vaporise rapidement en produisant un froid très énergique. Ces vapeurs ammoniacales se condensent dans le vase à absorption, où elles trouvent du liquide pauvre d'ammoniaque et froid.

Comment ce liquide y est-il arrivé?

Nous avons laissé au fond de la chaudière, sous une pression égale à celle du liquéfacteur, c'est-à-dire d'environ 10 atmosphères, un liquide appauvri.

En ouvrant le robinet *e*, il s'élancera dans le vase à absorption, en passant à travers les serpentins de l'échangeur et du complément de l'échangeur, où il s'est refroidi.

Arrivés ensemble par des chemins différents, le liquide pauvre et le gaz se recombinent promptement pour former de la solution riche qui est prise par la pompe H et refoulée sans cesse dans la chaudière à travers l'échangeur, autour des serpentins qui laissent circuler le liquide pauvre et chaud. Ces deux liquides circulant en sens inverse échantent leur température.

On voit, d'après cet exposé, qu'il y a une liaison étroite entre l'écoulement du liquide pauvre et celui du gaz liquéfié. C'est de l'exact rapport entre ces écoulements que résultera la bonne marche de la machine.

On voit aussi qu'il y a le plus grand intérêt à ce que la décantation du liquide appauvri se fasse bien ; avec un chauffage régulier, ce résultat s'obtient aisément, d'autant plus qu'il est facilité par la présence, à la partie supérieure de la chaudière, du rectificateur, qui est un réservoir de liquide très riche.

*Purge de l'appareil.* — Avant de mettre l'appareil en marche, il faut chasser l'air qui s'y trouve, et qui nuirait également à la liquéfaction et à l'absorption.

On fait arriver la vapeur à pression modérée, on ferme les robinets de prise de liquide pauvre C, et on ouvre tous les autres robinets. On remplit d'eau le liquéfacteur et le vase à absorption, on dévisse de quelques tours les purgeurs placés sur le collecteur du haut du liquéfacteur et ceux du vase à absorption.

La chaleur fait dégager le gaz qui chasse l'air devant lui, et, comme il n'y a pas d'autres issues que celles qu'on a ménagées aux endroits indiqués ci-dessus, l'air

s'échappe par ces points en venant crever à la surface de l'eau sous forme de grosses bulles. Au bout d'un certain temps, la dimension de ces bulles diminue, elles sont alors un mélange d'air et de gaz ammoniac; ce dernier se dissout dans l'eau. Bientôt il ne vient plus que du gaz, on entend alors un sifflement et l'eau s'échauffe rapidement; à ce moment il faut fermer les purgeurs.

Cette opération doit se faire avec très peu de vapeur et à une très petite pression. On perd de cette manière moins de gaz ammoniac et la purge est plus complète. Mais il est d'une extrême importance qu'il existe une certaine pression dans l'appareil,  $1/8^{\circ}$  d'atmosphère, par exemple, autrement on pourrait y faire rentrer de l'eau.

Quelles que soient les précautions prises, la purge n'est jamais radicale, et en ouvrant de temps à autre, pendant le travail, les purgeurs, on voit sortir de l'air. On doit compléter la purge tous les cinq ou six jours. Si l'appareil fonctionne seulement pendant le jour, il suffit, après avoir usé tout le gaz liquéfié contenu dans le récipient, de laisser ouvert comme en marche le robinet *a* d'écoulement de gaz liquéfié pendant dix à quinze minutes.

Si l'appareil fonctionne nuit et jour, il faut user complètement le gaz liquéfié contenu dans le récipient, puis laisser ouvert comme en marche normale le robinet *a* d'écoulement de gaz liquéfié pendant dix à quinze minutes; le fermer ensuite pour laisser monter le niveau du gaz liquéfié, et mettre en marche quand le niveau atteint le sommet du récipient.

La marche de l'appareil dépend beaucoup du soin avec lequel cette opération est faite.

Au moment où l'on ferme les purgeurs, on ferme aussi le robinet *a* et l'appareil est prêt à mettre en marche.

*Mise en marche.* — On active légèrement le feu et on commence à faire circuler l'eau dans la bache de liquéfaction. On met dans la bache du congélateur la solution de chlorure de calcium dans l'eau qui doit servir de liquide incongelable. Il faut qu'elle marque environ 30 degrés à l'aréomètre de Baumé et contienne à peu près en poids 30 pour 100 de chlorure de calcium et 70 pour 100 d'eau; il en faut une quantité suffisante pour que, les vases à congeler étant en place, le niveau de ce liquide vienne couvrir la première rangée des serpents.

Au bout d'un certain temps, on voit apparaître dans le récipient C, le gaz liquéfié.

La pression à laquelle ce liquide fait son apparition est variable avec la température de l'eau qui sert à la condensation. Elle se fait généralement entre 6 et 9 atmosphères; dans les pays très chauds, on peut être obligé d'aller jusqu'à 11 atmosphères pour voir apparaître le niveau du gaz liquéfié, et à 13 en marche.

Le gaz ammoniac liquéfié se présente dans le tube de niveau sous forme de liquide transparent et complètement incolore, excepté dans les premiers jours de marche, où il a quelquefois une légère teinte bleue.

Son niveau s'élève graduellement jusqu'à remplir le récipient C.

Quand la pression de la chaudière est devenue de 2 à 2  $1/2$  atmosphères

supérieure à celle à laquelle s'est faite l'apparition du gaz liquéfié, on ouvre avec une grande précaution, et par petits mouvements, le robinet *a*, on voit presque instantanément le givre se former à partir de ce robinet.

Lorsque le manomètre du vase à absorption marque  $1\frac{1}{4}$  atmosphère, il faut ouvrir le robinet *C* de prise du liquide pauvre, et ensuite faire fonctionner la pompe de manière à entretenir un niveau à peu près constant situé aux  $\frac{3}{4}$  de la hauteur du tube de verre placé sur le vase à absorption.

Toute la difficulté de la conduite de la machine est concentrée dans le rapport d'ouverture du robinet *a* du gaz liquéfié, et *c* du liquide pauvre. On ne peut y arriver que par tâtonnement. On doit ouvrir le robinet *a* de manière à lui faire dépenser à peu près tout le gaz liquéfié qui se produit et par conséquent entretenir dans le récipient *C* un niveau sensiblement constant. Il y aura moins d'inconvénients à laisser monter un peu trop ce niveau qu'à le laisser trop descendre.

Pour régler l'ouverture du robinet *c*, il faut se guider sur la pression indiquée par le manomètre du vase à absorption; cette pression, en marche régulière, doit être maintenue entre  $1\frac{1}{4}$  atmosphère et  $1\frac{1}{2}$  atmosphère. Elle augmente si ce robinet est trop fermé, elle diminue s'il est trop ouvert.

On doit s'assurer de temps à autre, au moyen des purgeurs, que l'augmentation de pression n'est pas due à la présence de l'air.

Il est important que le liquide pauvre arrive au vase d'absorption suffisamment appauvri; on peut s'en assurer au moyen du robinet d'éprouvette placé sur le tuyau vertical du complément d'échangeur; le liquide pauvre tiré par ce robinet (en pleine marche de l'appareil) ne doit pas marquer plus de 20 à 22 degrés à l'aréomètre de Cartier. S'il était plus riche, c'est que la solution mise dans la chaudière serait trop riche ou en trop grande quantité; s'il marquait seulement 16 à 17 degrés, la solution serait trop pauvre et il faudrait l'enrichir.

Pour cela, on jete bas le feu pour laisser refroidir la chaudière pendant quelques heures. On tire ensuite, par le petit robinet d'éprouvette placé sur le tuyau vertical du complément d'échangeur, la moitié environ de la solution appauvrie contenue dans la chaudière, et on remplace par une égale quantité de solution riche, que l'on introduit par la pompe, comme nous l'avons indiqué plus haut.

*Indicateur du niveau dioptrique.* — Les indicateurs de niveau dioptrique placés sur le récipient *C* et sur la chaudière permettent de distinguer fort nettement si le tube est vide ou plein, ce qui n'est pas toujours facile à première vue dans un tube ordinaire.

Si le tube est vide, en regardant à travers l'un des trous pratiqués dans le tube de cuivre, on voit l'image du trou placé immédiatement en face se former en ellipse allongée verticalement. Si le tube est plein, la figure prend au contraire la forme d'une ellipse allongée horizontalement.

---

## APPENDICE

### LES HYDRAZINES

On nomme hydrazines un groupe de corps découverts par M. Fischer, et qui dérivent du type :



en substituant à l'hydrogène des radicaux gras ou aromatiques.

La phénylhydrazine  $C^6H^5,HAzAzH^2$  ou  $C^{12}H^8Az^2$  est isomérique avec les phénylène-diamines. Nous avons vu qu'en traitant par l'acide sulfureux ou plutôt le bisulfite de potasse, un sel de diazobenzol, et chauffant légèrement, il se formait un hydrodiazobenzolsulfite de potasse  $C^6H^5,AzH,AzH,SO^3K + H^2O$  (p. 15). Si à ce sel ou à sa solution brute on ajoute de l'acide chlorhydrique et qu'on chauffe, il se forme de la phénylhydrazine :



On dissout 20 parties d'aniline dans 50 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,19, et 80 parties d'eau, on refroidit avec de la glace et on ajoute la quantité théorique de nitrite de soude, calculée d'après sa richesse en acide nitreux, que l'on dissout dans le double de son poids d'eau et qu'on neutralise par l'acide chlorhydrique. La solution de chlorhydrate de diazobenzol, ainsi obtenue, est versée dans une solution saturée à froid et refroidie avec de la glace, de sulfite neutre de soude en excès, pendant que l'on agite vivement ; il est utile de titrer d'abord le sulfite commercial, de composition éminemment variable, et d'en prendre 2 molécules pour 1 d'aniline :



La solution se colore en rouge, et il se dépose enfin des quantités considérables de diazobenzolsulfite de soude. Tant qu'une tâte de la solution, chauffée, donne un dégagement d'azote, on ajoute du sulfite de soude.

Toute cette partie de l'opération peut se faire sans danger sur 30 à 40 grammes d'aniline ; on réunit ensuite les produits de plusieurs opérations, que l'on chauffe doucement en ajoutant assez d'eau pour tout dissoudre, et

qu'on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique : on acidule ensuite par l'acide acétique et on ajoute peu à peu, à la solution chaude, de la poudre de zinc jusqu'à décoloration complète; on filtre de suite; on laisse cristalliser une partie du liquide et on enrichit avec ces cristaux le reste de la solution afin de l'avoir aussi concentrée que possible; puis, à l'ébullition, on ajoute environ le tiers de son volume d'acide chlorhydrique très concentré. La liqueur se prend aussitôt en une masse brunnâtre de chlorhydrate de phénylhydrazine, qu'on rassemble sur un filtre après refroidissement. L'eau mère est réunie à celle des cristaux déposés précédemment, qui avait servi à concentrer la liqueur; on évapore autant que possible et on additionne de nouveau d'acide chlorhydrique; on réunit les deux cristallisations de chlorhydrate. Ce sel est redissous dans l'eau et décomposé par la soude caustique; la base vient surnager sous forme d'huile que l'on sépare par décantation; ce qui reste dissous est extrait par l'éther. Celui-ci abandonne par la distillation une certaine quantité de base colorée en brun, qu'on sèche sur le carbonate de potasse. Le produit est ensuite rectifié en recueillant de 220 à 240 degrés seulement; cette portion est abandonnée quelques jours sous une cloche, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, qui absorbe un peu d'ammoniaque formée; enfin on redistille le produit en recueillant de 225 à 235 degrés. La distillation dans le vide donnerait de meilleurs résultats.

2 kilogrammes d'aniline donnent 1600 grammes de phénylhydrazine, soit 70 pour 100 du rendement théorique.

La base a pour formule  $C^{12}H^8Az^2$ , ou  $C^6H^4Az^2$ ; elle est donc isomérique avec la phénylène-diamine, qui est  $C^6H^4(AzH^2)^2$ , tandis que la phénylhydrazine a pour constitution :



Elle bout à 233-234 degrés sous une pression de 75 centimètres; elle se solidifie dans un mélange réfrigérant, et donne de grandes tables transparentes fondant à 23 degrés. Sa densité à 21 degrés est de 1,091 par rapport à celle de l'eau à la même température. Elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans les alcalis; elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme et la benzine; la ligroïne la dissout un peu.

La vapeur d'eau l'entraîne un peu plus difficilement que l'aniline. Elle est très stable vis-à-vis des agents réducteurs. Les oxydants la détruisent rapidement; c'est ainsi qu'elle réduit à froid la liqueur de Fehling en dégageant de l'azote; cette réaction est caractéristique des hydrazines primaires et des sulfites hydroadiazoïques.

La phénylhydrazine, quoique renfermant 2 molécules d'azote, ne forme qu'une série de sels renfermant 1 équivalent d'acide.

Le *chlorhydrate*,  $C^6H^8Az^2.HCl$ , cristallise de l'alcool en lamelles soyeuses; il est assez soluble dans l'eau chaude, moins dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique; on peut le sublimer sans décomposition. Il réduit à froid les sels d'or, d'argent, de platine et de mercure.

Son insolubilité dans l'acide chlorhydrique permet de le séparer facilement des sels d'aniline ou d'autres bases.

Le *sulfate*,  $(C^6H^5Az^3)^2H^2SO^4$ , cristallise en fines lamelles blanches; il est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé seul ou en présence d'acide sulfurique, il se décompose avec formation d'acide sulfureux.

Le *nitrate* forme également des lamelles blanches et brillantes, assez solubles dans l'eau.

Le *picrate*,  $C^6H^5, Az^3H^3, C^6H^3Az^3O^7$ , se sépare en fines aiguilles jaunes quand on mélange les solutions éthérées de phénylhydrazine et d'acide picrique; il est assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau; il se décompose lentement à 100 degrés; à une température supérieure il détone avec flamme. Par l'ébullition de sa solution aqueuse ou alcoolique, il se décompose, la phénylhydrazine réduisant l'acide picrique.

L'*oxalate*,  $(C^6H^5, Az^3H^3)^2C^2H^2O^4$ , est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud, et à peu près insoluble dans l'alcool et l'éther.

*Action des réactifs sur la phénylhydrazine.* — L'acide *nitreux* donne naissance au diazobenzolimide et à des produits résineux, et, si on le fait agir à l'état de nitrite de soude sur le chlorhydrate de phénylhydrazine en liqueur neutre, étendue et bien refroidie, la liqueur se trouble et dépose des flocons jaunes que l'on purifie par lavage à l'eau, dissolution dans l'éther et précipitation par la ligroïne. Le produit, séché dans le vide, a pour formule  $C^6H^7Az^2O$ , et se comporte comme un dérivé nitrosé. Avec le phénol et l'acide sulfurique concentré, il donne la réaction de Liebermann (voy. p. 101), mais la coloration bleue, en présence de potasse, ne se développe qu'après agitation à l'air: il est probable que la réaction qui donne naissance à la matière colorante est accompagnée d'une réduction par le groupe hydrazinique. M. Liebermann avait observé des phénomènes analogues en ajoutant à ses produits une fois formés, de la poudre de zinc.

La nitrosophénylhydrazine se décompose par la chaleur et même, en vase clos, spontanément, avec dégagement d'oxyde d'azote. Les agents réducteurs donnent une certaine quantité d'aniline. Chauffée avec une solution étendue de potasse, elle se dissout; en continuant à chauffer, la liqueur se trouble et il se sépare du diazobenzolimide qu'on peut distiller avec la vapeur d'eau.

La phénylhydrazine peut servir à préparer commodément le diazobenzolimide.

Le chlorhydrate brut, préparé comme nous l'avons indiqué plus haut, est redissous dans quinze fois son poids d'eau, refroidi dans l'eau fraîche, et additionné de nitrite de soude en excès; on agite bien et on laisse reposer: le diazobenzolimide est décanté autant que possible; la solution qui reste est chauffée lentement à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; on épuise par l'éther et on distille avec la vapeur d'eau le résidu que laisse ce dissolvant. Le rendement atteint 50 pour 100 de l'aniline employée à faire la phénylhydrazine.

Le *diazobenzol* à l'état de nitrate ou sulfate, ajouté à une solution froide de

chlorhydrate de phénylhydrazine, donne également du diazobenzolimide, avec formation d'une quantité équivalente d'aniline.

On peut revenir de la phénylhydrazine à son sel générateur, le sulfite d'hydrodiazobenzol et de potasse, en chauffant à 80 degrés un mélange de 2 molécules de phénylhydrazine et de 1 molécule de bisulfate anhydre ou pyrosulfate de potasse  $K^2S^2O^7$  préparé par la calcination du bisulfate; la bouillie se solidifie complètement et on a le sel cherché, mélangé de sulfate de potasse et de sulfite d'hydrazine; on dissout la masse dans l'eau chaude, on ajoute un excès de carbonate de baryte, on recueille les bases huileuses qui se séparent, on filtre à chaud et par l'addition de potasse caustique concentrée, on précipite la plus grande partie du sel double.

La transformation de ce sel en sulfite de diazobenzol et de potasse est facile au moyen des oxydants tels que l'oxyde jaune de mercure ou le bichromate de potasse, ajoutés en solution tiède; par le refroidissement ou mieux encore par l'addition d'une lessive concentrée de potasse, on obtient une abondante cristallisation d'un sel jaune,  $C^6H^3Az^2 \cdot SO^3K$ .

L'oxydation directe de la phénylhydrazine par l'oxyde de mercure en liqueur acide, donne un peu de diazobenzolimide et un sel d'aniline: si au contraire on verse sur un excès d'oxyde de mercure précipité et lavé, une solution bien refroidie de sulfate de phénylhydrazine, on aura en solution du sulfate de diazobenzol. La première réaction est sans doute le résultat de l'action de la phénylhydrazine non encore attaquée, sur le diazobenzol formé. Si l'on opère avec la base et l'oxyde de mercure en excès, il se forme de l'aniline, un peu de benzène, de l'azote qui se dégage, et du mercure-diphényle.

La phénylhydrazine réduit la liqueur de Fehling, avec formation d'oxydure de cuivre.

L'iodeure d'éthyle réagit très vivement sur la phénylhydrazine; on peut le remplacer avec avantage par le bromure. On mélange 50 parties de phénylhydrazine et 63 parties de bromure d'éthyle. La réaction commence à froid, et se termine en chauffant modérément une demi-heure ou une heure au réfrigérant à reflux: par le refroidissement on obtient une masse cristalline formée d'aiguilles blanches, que l'on débarrasse facilement de l'excès de bromure d'éthyle par la chaleur du bain-marie. Le produit est dissous dans l'eau, additionné d'un léger excès de soude, et épuisé par l'éther, qui dissout deux éthylphénylhydrazines pour lesquelles nous renvoyons plus loin (p. 98). La solution aqueuse, décantée et additionnée d'un grand excès de lessive de soude caustique, laisse déposer le bromure d'une base quaternaire, qui a pour formule:  $C^6H^5 \cdot Az^2H^2 \cdot (C^2H^5)^2 Br$ ; il est très soluble dans l'eau, presque insoluble dans les lessives alcalines et dans l'éther. Il se décompose au-dessus de 180 degrés. Le même produit résulte de l'action du bromure d'éthyle sur l'éthylphénylhydrazine, et a pour constitution:



Les chlorures acides paraissent attaquer la phénylhydrazine par le groupe

$\text{AzH}^2$  Ainsi la benzoylphénylhydrazine  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{AzH}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$  se prépare en dissolvant 2 molécules de base dans l'éther, refroidissant, et ajoutant 1 molécule de chlorure de benzyle. La masse cristalline qui se dépose est traitée par l'eau bouillante, qui enlève le chlorhydrate de la base inattaquée; on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool. Ce composé fond à 168 degrés et se décompose un peu au-dessus: il est presque insoluble dans l'eau bouillante et l'éther, assez soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme: il cristallise en prismes. La potasse étendue et chaude le dissout sans altération, et les acides le précipitent de cette solution. Chauffé assez longtemps à 100 degrés, en tubes scellés, avec l'acide chlorhydrique fumant, il se dédouble en acide benzoïque et phénylhydrazine. L'oxyde jaune de mercure et les oxydants le transforment en une huile très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, détonante, décomposée par l'eau bouillante, et qui avec les agents réducteurs régénère la benzoylphénylhydrazine: elle paraît avoir pour formule  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}:\text{Az}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{C}^6\text{H}^5$ .

La benzoylphénylhydrazine, chauffée avec un excès de chlorure de benzyle, donne une phénylhydrazine dibenzoylée; celle-ci s'obtient encore plus facilement en chauffant au bain-marie dans un appareil à reflux, 50 parties de sulfate d'hydrodiazobenzol et de potasse avec 60 parties de chlorure de benzyle et 80-90 parties de chloroforme. Quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on distille le chloroforme, on fait bouillir avec une solution étendue de carbonate de soude, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. On a ainsi des aiguilles fusibles à 178 degrés, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool bouillant; elles se comportent vis-à-vis des alcalis, de l'acide chlorhydrique et du nitrate d'argent ammoniacal comme le dérivé monobenzoylé.

La monoacétylphénylhydrazine se prépare de même: elle fond à 128°,5 et distille presque sans décomposition: elle est presque insoluble dans l'eau froide et l'éther, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool, le chloroforme et la benzine. L'acide nitreux paraît la transformer en un dérivé instable, soluble dans les alcalis. Elle se comporte vis-à-vis des oxydants et de l'acide chlorhydrique, d'une manière analogue à celle du dérivé benzoylé; le produit d'oxydation, acétyldiazobenzol, est également liquide.

L'éther oxalique et la phénylhydrazine donne à 110 degrés une oxalylbisphénylhydrazine  $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2\text{H}^2)^2.\text{C}^2\text{O}^2$ , fusible à 277 degrés, et qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violet rouge.

Le chlorure phénylsulfureux  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{S}.\text{O}^2\text{Cl}$  donne un composé qui a pour formule  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{AzH}.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ , et que nous avons déjà mentionné (p. 16); il fond à 146 degrés; il est peu soluble dans l'éther, un peu plus soluble dans la benzine et le chloroforme bouillant, assez soluble dans l'alcool chaud.

Avec le chlorure de picryle on a des lamelles rouges de *trinitrohydrazobenzol*,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{Az}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3$ , fusibles à 181 degrés, détonant plus haut, peu solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme et la benzine, très solubles dans l'acétone et dans l'acide acétique cristallisable et chaud. Les oxydants le transforment en *trinitroazobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}:\text{Az}.\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3$ , fusible à 142 degrés, détonant, très soluble dans la benzine et le chloroforme, un peu moins dans l'alcool bouillant.

Les aldéhydes, en agissant sur la phénylhydrazine, lui enlèvent  $\text{H}^2$  et leur



radical se substitue à la place. Ainsi l'aldéhyde benzoïque donne la benzilidène-phénylhydrazine  $C^6H^5.Az^2H.C^6H^5$  fusible à  $152^{\circ},5$ , peu soluble dans l'éther et réduisant la liqueur de Fehling; l'éthylidène-phénylhydrazine  $C^6H^5.Az^2H.C^2H^5$  est peu stable.

Le furfurool se comporte de même, et donne un composé  $C^6H^5.Az^2H.C^5H^4O$  fusible à 96 degrés, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La phénylhydrazine donne facilement des composés de la classe des urées, qui n'entrent pas dans le cadre de cet ouvrage.

**Diphénylhydrazine.** — Cette base, isomère de l'hydrazobenzol, a pour formule  $C^{12}H^{12}.Az^2$  ou  $C^{12}H^{12}.Az^2$ , soit  $(C^6H^5)^2.Az^2$ .

Elle se prépare par la réduction de la diphénylnitrosamine. Nous avons déjà indiqué (1<sup>er</sup> volume) le procédé de préparation de ce composé d'après M. Witt; voici celui qu'a publié M. Fischer et qui permet d'agir sur de grandes quantités.

On dissout 40 parties de diphénylamine commerciale dans 200 parties d'alcool et 30 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,19, en refroidissant convenablement, et on ajoute par petites portions, et en agitant vivement, une solution de 35 parties de nitrite de soude à 50 pour 100 (renfermant 28 pour 100, ou 9,1 parties de  $Az^2O^3$ ) dans 50 parties d'eau. Le liquide devient vert, puis brun foncé, et laisse déposer la nitrosamine avec du sel marin. On ajoute de l'eau par très petites quantités, de manière à précipiter ce qui reste en solution de base nitrosée, tout en maintenant dissoutes les impuretés, formées de composés liquides et huileux. On recueille le dépôt sur un filtre, on le lave avec un peu d'alcool, puis on enlève le sel marin par un lavage à l'eau, et la diphénylnitrosamine, à peu près pure, n'a plus besoin, pour l'être tout à fait, que d'une cristallisation dans la ligroïne (éther de pétrole bouillant de 70 à 100 degrés), dissolvant dans lequel elle est très soluble à chaud et presque insoluble à froid.

Le rendement est de 85 à 90 pour 100 du rendement théorique.

Pour transformer en diphénylhydrazine la diphénylnitrosamine, on dissout celle-ci dans 5 fois son poids d'alcool, on ajoute un excès de poudre de zinc, et peu à peu on verse de l'acide acétique cristallisable par petites quantités: l'échauffement est tel, qu'il faut bien refroidir avec de l'eau et agiter fréquemment le liquide. La réaction est terminée quand une nouvelle addition d'acide acétique ne détermine plus d'échauffement sensible, et qu'une tâte, filtrée, ne donne plus avec l'acide chlorhydrique concentré la réaction bleu-verdâtre de la nitrosamine. La solution est filtrée à chaud, évaporée au quart de son volume, étendue de son poids d'eau; on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique fumant, en agitant bien, et refroidissant. Le chlorhydrate de diphénylhydrazine, peu soluble dans l'acide concentré, cristallise en fines aiguilles bleues, renfermant un peu de diphénylamine, que l'on enlève en faisant recristalliser le produit dans l'acide chlorhydrique faible et bouillant, dans lequel la diphénylamine est insoluble: le chlorhydrate de diphénylhydrazine est précipité de cette solution par l'acide chlorhydrique fumant, et purifié par cristallisation dans l'alcool.

Le chlorhydrate forme de fines aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide et l'acide chlorhydrique concentré, et se dissocie dans l'eau tiède ou

chaude; on peut le faire cristalliser dans l'acide chlorhydrique étendu qui empêche cette dissociation. Il a pour formule  $C^{42}H^{42}Az^2.HCl$ .

Décomposé par la soude, il donne la base, sous forme d'une huile jaunâtre, s'épaississant à  $-17$  degrés; par la distillation elle se décompose partiellement en ammoniacque, diphenylamine et produits résineux non volatils. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, très peu soluble dans l'eau; c'est à cause de sa faible solubilité qu'elle réduit à peine la liqueur de Fehling; elle se colore en brun à l'air. L'acide sulfurique concentré, à une douce chaleur, la colore en bleu foncé; l'addition d'eau précipite la base presque inaltérée à l'état de sulfate.

Les sels de diphenylhydrazine sont monoacides et instables.

Le sulfate,  $(C^{42}H^{42}Az^2)^2H^2SO^4$ , cristallise en aiguilles bleuâtres, peu solubles dans l'acide sulfurique étendu, plus solubles à chaud, et dissociées par l'eau.

Le nitrate forme des aiguilles peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

Le dérivé monobenzoylé se prépare en ajoutant peu à peu 1 molécule ou 38 parties de chlorure de benzyle, à 2 molécules ou 100 parties de diphenylhydrazine dissoutes dans 1000 parties d'éther. Les cristaux qui se déposent sont recueillis sur un filtre. On les fait bouillir avec de l'eau acidulée, et on fait cristalliser dans l'acétone chaude la portion insoluble. On a ainsi des aiguilles peu solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans l'acétone et le chloroforme, fondant à  $192$  degrés et se décomposant à une température supérieure.

La benzylidène-diphenylhydrazine fond à  $122$  degrés.

L'oxydation de la diphenylhydrazine, par l'oxyde de mercure, le perchlorure de fer, etc., donne de la diphenylamine, un composé bleu-violet très soluble dans l'alcool et un corps neutre, qui a pour formule  $C^{24}H^{30}Az^4$ , ou



la tétraphényltétrazone, fusible à  $123$  degrés, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la ligroïne, assez soluble dans le sulfure de carbone bouillant; les acides concentrés la colorent en bleu avant de la décomposer.

**Méthylphénylhydrazine.** — Elle s'obtient par la réduction de la méthylphénylnitrosamine, dérivée de la monométhylaniline: il est préférable de ne pas opérer sur plus de 30 grammes de produit à la fois.

On mélange 30 grammes de méthylphénylnitrosamine avec 120 grammes d'acide acétique à 50 pour 100, et on ajoute assez d'alcool pour que la liqueur soit limpide; puis on verse peu à peu ce mélange dans une capsule refroidie, renfermant 100 à 150 grammes de poudre de zinc maintenue sans cesse en suspension dans 200 grammes d'alcool à 90 pour 100. La température doit être maintenue entre  $10$  et  $20$  degrés. On réunit un certain nombre de ces opérations; on chauffe le tout au bain-marie et on filtre bouillant: si l'on n'a pas de filtres-presses, on décante autant que possible le liquide, on recueille sur une toile le dépôt de zinc, on le soumet à la presse et on filtre au papier le liquide écoulé. La solution limpide et chaude, ainsi obtenue, est sursaturée par une lessive

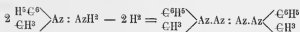
très concentrée de soude, de manière à redissoudre la plus grande partie l'oxyde de zinc précipité d'abord; puis on distille le tout avec la vapeur d'eau, ou bien on épuise par l'éther. Le produit obtenu est acidulé par l'acide sulfurique, puis évaporé pour chasser tout l'alcool et l'éther. Le résidu est sursaturé par la soude, puis épuisé à l'éther; on distille celui-ci, on sèche le résidu avec du carbonate de potasse et on distille à feu nu en recueillant ce qui passe entre 190 et 240 degrés. Le produit qui passe renferme des quantités notables d'ammoniaque dont on se débarrasse comme nous l'avons dit pour la phénylhydrazine: il renferme aussi environ 30 pour 100 de monométhylaniline régénérée: on le dissout dans la quantité nécessaire d'acide sulfurique à 40 pour 100, on refroidit à zéro cette solution, on ajoute son volume d'alcool absolu et on filtre à la trompe les cristaux formés; on les lave à l'alcool et on les exprime dans du papier filtre. On les fait cristalliser dans l'alcool, on les dissout dans l'eau et on isole la base par un alcali. L'alcool dissout le sulfate de méthylaniline, à peu près incristallisable, et des quantités non négligeables de sulfate d'hydrazine; on peut sursaturer par la soude caustique pour récupérer ces bases, qui peuvent servir à la préparation de certains dérivés substitués, la séparation devenant alors plus facile.

La base, séchée sur du carbonate de potasse et distillée, bout à 222-224 degrés sous une pression de 715 millimètres de mercure; elle reste liquide à - 17 degrés. Elle a pour formule  $C^{14}H^{10}Az^2$  ou  $(C^6H^5)(CH^3)Az : AzH^2$ . Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et la ligroïne; l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone la dissolvent en toutes proportions. Elle distille avec la vapeur d'eau. Elle est plus stable que la phénylhydrazine vis-à-vis des oxydants, et ne réduit la liqueur de Fehling qu'à chaud; elle devient rouge, puis brune à l'air. Ses sels sont monoacides, et la plupart solubles dans l'eau et l'alcool; le sulfate seul cristallise bien et est peu soluble dans l'alcool froid.

Elle se combine aux iodures alcooliques en donnant des iodhydrates de bases quaternaires. L'acide nitreux la transforme en phénylméthylnitrosamine et en bioxyde d'azote, et probablement les produits intermédiaires de cette action sont la méthylaniline régénérée, et l'hydroxylamine.

Le diazobenzol donne de la méthylaniline et du diazobenzolimide.

Les agents oxydants donnent de la méthylaniline et une *diméthylldiphényl-tétrazone*,



laquelle fond à 133 degrés en se décomposant et dégageant des gaz qui sentent fortement le cyanure de phényle: elle est très soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid et l'éther.

**Éthylphénylhydrazines.** — Nous avons vu précédemment (p. 94) le procédé de préparation. L'éther, qui renferme les deux isomères et la phénylhydrazine inaltérées, est distillé et le résidu traité par l'acide chlorhydrique

concentré pour enlever la phénylhydrazine; le liquide filtré est sursaturé d'alcali et épuisé par l'éther. La solution étherée des deux isomères est traitée directement par un excès d'oxyde jaune de mercure. La réaction est assez calme, et dès qu'une nouvelle addition d'oxyde de mercure n'exerce plus d'action, on filtre l'éther et on l'épuise par l'acide chlorhydrique étendu, de densité 1,030 ou 4 degrés Baumé environ, renfermant à peu près 6 pour 100 d'acide, qui enlève à l'éther les produits basiques; on décante l'éther et on le distille. Le résidu laisse par le refroidissement déposer des cristaux qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de petites quantités d'alcool; on purifie par cristallisation dans l'alcool ce composé qui est la diéthylidiphényltétrazone  $C^{32}H^{30}Az^4$ , ou  $C^{40}H^{30}Az^4$ , soit  $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > Az. Az. Az. Az < \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$ , fusible à 108 degrés. Les eaux mères alcooliques sont chauffées au bain-marie avec quelques gouttes d'acide sulfurique faible, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, étendues d'eau et épuisées par l'éther: celui-ci est évaporé, et le résidu distillé avec la vapeur d'eau; l'huile qui passe est lavée avec un acide faible, distillée de nouveau, décantée et séchée sur du carbonate de potasse. On obtient de la sorte une huile d'odeur irritante, qui bout à 175-185 degrés, en se décomposant un peu; elle a pour formule  $C^8H^{40}Az^2$ , soit



qui offre un grand nombre des caractères des combinaisons azoïques, et à laquelle M. Fischer a donné le nom d'azophényléthyle.

Dissoute dans deux fois son volume d'alcool, et traitée par un excès d'amalgame de sodium à 1 pour 100, jusqu'à ce que la couleur rose qui se développe d'abord ait disparu, elle donne la phényléthylhydrazine symétrique :



qu'on purifie à l'état d'oxalate acide insoluble dans l'éther et cristallisable dans l'alcool chaud. Ce sel a pour formule  $C^6H^{12}Az^2. C^2H^2O^4$ ; il est soluble dans l'eau chaude.

La base forme des sels solubles et stables à l'ébullition, en l'absence d'agents oxydants. Elle se présente sous la forme d'une huile qui distille sans décomposition, et qui se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine; elle est peu soluble dans l'eau. Elle réduit à froid l'oxyde de mercure et la liqueur de Fehling, elle s'oxyde lentement à l'air; on retrouve ainsi le corps azoïque signalé plus haut. Une réduction énergique la transforme en aniline et éthylamine.

Le chlorure de chaux la décompose, mais sans donner les réactions colorées de l'aniline.

L'azophényléthyle est le type d'une nouvelle classe de corps qu'on a assimilés, un peu hâtivement, croyons-nous, aux corps azoïques, et qui renferme un ou deux noyaux alcooliques, méthyle, éthyle, ou radicaux de la série grasse, au lieu des noyaux aromatiques. Nous ne mentionnerons que quelques-uns de ces dérivés qui se rattachent encore à la série aromatique par un des noyaux.

En combinant le nitroéthane ou le nitrométhane, sous la forme de sel alcalin, au diazobenzol, M. Victor Mayer a préparé :

L'*azonitrométhylphényle*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} : \text{Az}, \text{C}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)$ , fusible à 153 degrés et salifiable, soluble en bleu foncé dans l'acide sulfurique ; il forme des sels monobasiques ;

L'*azonitroéthylphényle*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} : \text{Az}, \text{C}^2\text{H}^4(\text{AzO}^2)$ , lamelles orange, fusibles à 136-137 degrés en se décomposant, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et l'éther chauds, se décomposant à la longue, et solubles dans l'acide sulfurique en rouge-violacé. Il teint la soie en orange. Il se combine aux métaux en donnant des sels bibasiques ; les sels de potasse  $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2\text{K}^2 + 4 \text{H}^2\text{O}$  et de soude  $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2\text{Na}^2 + 7 \text{H}^2\text{O}$  sont solubles dans l'eau ; le sel de zinc  $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2\text{Zn} + 3 \text{H}^2\text{O}$  est jaune et insoluble ; celui de plomb  $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2\text{Pb} + 2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$  est insoluble et rouge-brique.

On a obtenu également un sel de soude  $\text{C}^6\text{H}^8\text{Az}^3\text{NaO}^2$ .

Par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré, l'azonitroéthylphényle perd un atome d'azote et donne un chlorure  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$ .

L'*azonitroéthylparabromophényle* forme de petits cristaux rouges, fusibles à 135-138 degrés, solubles dans l'éther et l'acide acétique cristallisable ; ils colorent l'acide sulfurique en violet foncé fugace ; le sel de potasse  $\text{C}^6\text{H}^7\text{BrAz}^3\text{O}^2\text{K}$  est peu soluble.

L'*azonitroéthylmétanitrophényle* est une poudre jaune, soluble en rouge dans l'alcool et les alcalis ; le sel de soude est orange et peu soluble dans l'eau ; les sels d'argent, brun-rouge, et de cuivre, vert-jaunâtre, sont insolubles.

L'*azonitropropylphényle*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2, \text{CH}(\text{AzO}^2)\text{CH}^2\text{CH}^3$  forme des aiguilles orange fusibles à 98-99 degrés ; il est soluble en rouge dans les alcalis et en rouge, violet fugace dans l'acide sulfurique.

L'*azonitroisopropylphényle*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}(\text{AzO}^2)(\text{CH}^3)^2$ , est une huile jaune insoluble dans les alcalis.

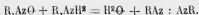
Enfin l'éther acétylacétique se combine au diazobenzol en présence des alcalis, et donne l'*azophénylacétylacétate d'éthyle*, cristaux jaunes, fusibles à 59°, 5, puis l'acide correspondant, lamelles jaunes, fusibles à 254 degrés, solubles en jaune dans l'alcool et les alcalis, en jaune foncé dans l'acide sulfurique ; son sel de potasse est soluble dans l'eau bouillante ; les sels de baryte, de cuivre, de plomb et d'argent sont insolubles.

Nous ferons remarquer que les dérivés nitrés de la série grasse, de même que l'éther acétylacétique, jouant le rôle d'acides même assez énergiques, il se pourrait fort bien que les dérivés décrits par M. Mayer fussent de simples sels de diazobenzol. Leur étude est, dans tous les cas, trop incomplète pour se prononcer sur le rôle qu'ils jouent dans la série azoïque.

### Dérivés nitrosés et nitrés.

Nous dirons peu de mots de ces dérivés, qui sont déjà décrits ; nous insisterons seulement sur leur transformation en dérivés azoïques.

Les dérivés nitrosés renfermant un groupe  $AzO$ , il était naturel de les faire réagir sur le groupe  $AzH^2$  d'une amine, pour faire un azodérivé :



La réaction a réussi avec la nitrosobenzine, le nitrosophénol et le nitrosophénol, en présence d'acide acétique.

La nitrosobenzine a fourni avec l'aniline, l'azobenzide ; le nitrosophénol donne avec l'aniline l'oxyazobenzide, et avec la toluidine solide l'oxyazophénylparatoluide. Si l'on fait réagir ces corps en présence d'acide chlorhydrique, la réaction se passe tout différemment, et on a des matières colorantes de la classe des indulines.

Les dérivés nitrosés peuvent se faire par les azotites, mais il est essentiel de diluer considérablement les solutions et d'éviter avec soin toute élévation de température, qui s'accompagne de la production de résines.

Le groupe  $AzO$  dans les dérivés nitrosés préparés jusqu'ici est dans la position para vis-à-vis du groupe oxhydryle ou amidogène substitué.

Le groupe  $AzO^2$  des composés nitrés devrait, par analogie, en réagissant sur un groupe  $AzH^2$ , donner des corps oxyazoïques :



Cette réaction n'a pas encore été réalisée ; cependant on peut dire qu'un mélange de nitrobenzine, d'aniline, de poudre de zinc et de potasse caustique très concentrée donne de l'azoxybenzide. En présence d'un acide, surtout de l'acide chlorhydrique, on a des matières colorantes de la classe des indulines.

Comme les indulines se forment également par la réaction directe du chlorhydrate d'aniline sur un corps azoïque en présence d'un agent oxydant, il était naturel de penser que les dérivés azoïques étaient les produits intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline d'une part, la violaniline de l'autre ; peut-être s'en forme-t-il en grand, sous l'action du chlorure de fer ; mais nous n'avons jamais pu, dans le laboratoire, isoler de corps azoïque ni dans la réaction de la nitrobenzine, ni dans celle de la nitrosodiméthylaniline sur le chlorhydrate d'aniline. S'il s'en produit comme intermédiaires, ils sont détruits à l'instant même de leur formation.

Nous avons plusieurs fois parlé, à propos des dérivés nitrosés, de la réaction de Liebermann. Quand on traite un phénol par l'acide sulfurique renfermant une petite quantité d'acide nitreux, on observe une coloration bleue ; il en est de même avec les nitrophénols, ou les mélange d'un phénol et d'une base nitrosée, traités par l'acide sulfurique pur. On ne connaît guère, parmi ces composés, que la diazoréosorcifine, dérivée de la résorcine (voy. 1<sup>er</sup> volume).

### Des composés diimidés.

Les composés diimidés, encore peu nombreux, que l'on connaît jusqu'ici, possèdent un groupe  $\text{—AzH, AzH—}$  fort voisin, par ses propriétés, des quinones d'une part, des dérivés hydrazoïques de l'autre.

Par hydrogénation, ils donnent les corps diamidés correspondants ; et ceux-ci par oxydation régénèrent les dérivés diimidés, sans que l'on puisse aller plus loin et avoir des composés azoïques avec groupe  $\text{—Az : Az—}$  ; les acides étendus et bouillants transforment dans le diimidonaphtol le groupe  $\text{AzH—AzH}$  en groupe quinonique  $\text{—O—O—}$ , avec transposition moléculaire, comme nous l'avons démontré. Les corps diimidés ont donc une constitution bien déterminée, et il sera impossible de les confondre avec les corps hydrazoïques.



# TABLE DES MATIÈRES

GÉNÉRALITÉS. . . . .	1
Corps diazoïques . . . . .	1
Dérivés par addition des corps diazoïques. . . . .	1
Composés diazoïmides. . . . .	1
Corps azoïques . . . . .	20
Corps azoïques symétriques. . . . .	21
Dérivés par addition des corps azoïques. . . . .	31
Corps azoïques dyssymétriques. . . . .	41
Dérivés de la benzine. . . . .	42
Dérivés du toluène . . . . .	66
Dérivés du xylène. . . . .	69
Dérivés des acides . . . . .	71
Dérivés de la naphtaline. . . . .	74
Tableau des dérivés connus. . . . .	78
Observations sur l'industrie des dérivés azoïques. . . . .	83
APPENDICE. — Les hydrazines . . . . .	91
— Dérivés nitrosés et nitrés. . . . .	100
— Composés diimidés. . . . .	10

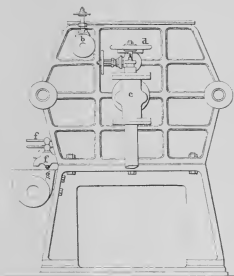
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



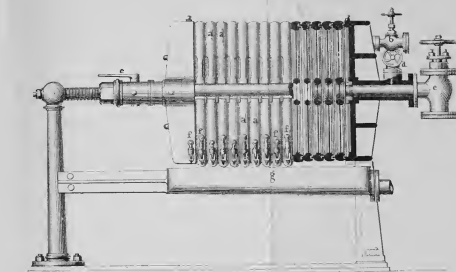


# FILTRES-PRESSE A ALIMENTATION CENTRALE.

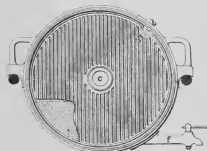
Profil



Elevation



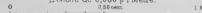
Coupe d'un plateau.



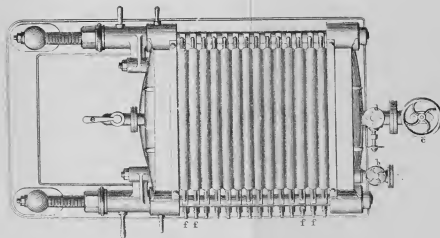
Coupe horizontale d'un plateau.



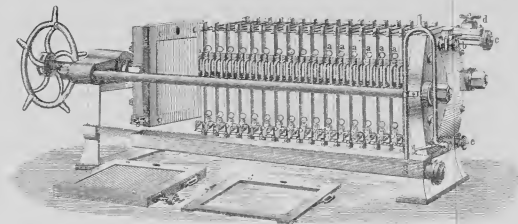
Echelle de 0,050 p 1 Mètre.



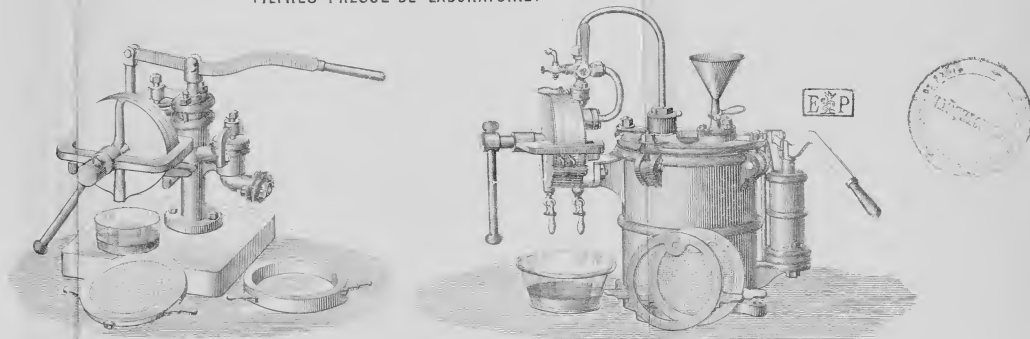
Plan.



FILTRES-PRESSE A ALIMENTATION SUPÉRIEURE.



FILTRES-PRESSE DE LABORATOIRE.



APPAREIL A GLACE DE MM.<sup>RS</sup> MIGNON ET ROUART.

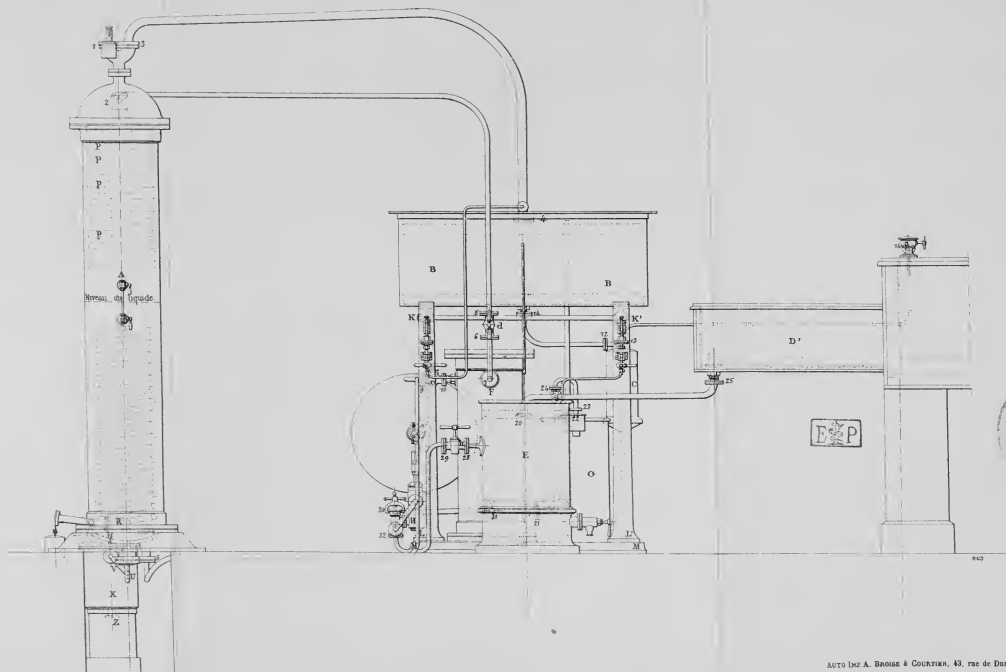


Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 2.

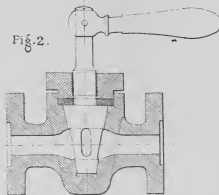


Fig. 4.

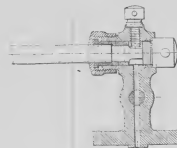


Fig. 1.

